

SÉRIE A, N° 276.

N° D'ORDRE

926.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. V. THOMAS,

Préparateur au Laboratoire d'Enseignement pratique de Chimie appliquée
de la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES SELS
MÉTALLIQUES HALOGÉNÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 *février* 1897, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président*.

FRIEDEL, } *Examineurs*.
LIPPMANN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1897

ÉRIE A, N° 276.
N° D'ORDRE
926.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. V. THOMAS,

Préparateur au Laboratoire d'Enseignement pratique de Chimie appliquée
de la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES SELS
MÉTALLIQUES HALOGENÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *24 juin* 1897, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL, }
LIPPMANN, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1897

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
	JOLY.....	Chimie.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

24714

Quai des Grands-Augustins, 55.

A

MM. LES PROFESSEURS TROOST ET FRIEDEL,

MEMBRES DE L'INSTITUT.

Hommage respectueux.

A

M. LE PROFESSEUR RIBAN.

Hommage reconnaissant.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DE

QUELQUES SELS MÉTALLIQUES HALOGÉNÉS.

INTRODUCTION.

Une Note de M. Besson, parue au *Bulletin de la Société chimique* en 1889, mentionne l'action de l'oxyde nitrique et du peroxyde d'azote sur certains chlorures métalliques.

Cette action ne donne pas naissance à des produits d'oxydation : les gaz sont absorbés en même temps que les chlorures se transforment en matières hygrométriques que l'humidité et l'eau décomposent avec dégagement gazeux.

Peu de temps après, MM. Sabatier et Senderens montraient que certains métaux récemment réduits étaient susceptibles d'absorber aussi le peroxyde d'azote et que les composés ainsi obtenus se dédoublaient complètement au contact de l'eau.

Le but que je m'étais proposé dans mes recherches était de reprendre avec le plus de soin possible les expériences relatives à l'absorption de l'oxyde nitrique et du peroxyde d'azote par les sels halogénés et de déterminer la vraie nature des composés ainsi obtenus.

Cette absorption des oxydes d'azote m'a conduit tout

naturellement à reprendre, à un point de vue différent de celui où l'on s'était placé jusqu'ici, l'étude de l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux, en particulier par les sels halogénés.

Si du reste, dans le cours de ce travail, je me suis permis quelque digression, c'est en raison de la pensée qui m'a toujours conduit : à savoir qu'un résultat nouveau ne doit pas rester en contradiction avec des faits précédemment acquis.

Dans des Chapitres successifs j'étudierai l'action des oxydes d'azote sur les sels du bismuth, les sels de l'étain et les sels du fer. Je ferai suivre l'exposé de mes expériences de quelques réactions appartenant à des métaux différents, réactions qui pour la plupart demandent encore de longues heures d'études que je pense leur consacrer dans la suite.

Les difficultés que j'ai rencontrées dans ce travail, m'auraient arrêté plus longtemps si je n'avais trouvé, dans les laboratoires de la Faculté, les conseils les plus autorisés et une constante bienveillance auprès des maîtres qui m'ont fait l'honneur de m'admettre au nombre de leurs élèves. Au laboratoire de recherches de l'École des Hautes Études, M. le professeur Troost, Membre de l'Institut, et M. le professeur Riban m'ont initié aux recherches expérimentales et m'ont secondé dans la première et la plus grande partie de mes expériences ; au laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences, M. le professeur Friedel, Membre de l'Institut, m'a permis, par ses conseils et la liberté qu'il m'a donnée, d'achever rapidement ce travail ; je tiens à leur exprimer à tous mes sentiments de bien vive reconnaissance.

Je suis heureux de pouvoir témoigner ici à M. le Dr Chabrière, Chef des Travaux au laboratoire de Chimie appliquée, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me porter, mes sentiments d'affection et de sincère gratitude.

CHAPITRE I.

SUR LES COMBINAISONS HALOGÉNÉES DU BISMUTH.

Aux deux oxydes de bismuth BiO et Bi^2O^3 correspondent deux séries de combinaisons avec les halogènes. Les composés du type BiR^2 sont très mal connus; le chlorure seul a été l'objet d'une étude assez complète. Quant aux bromure et iodure, on admet qu'ils se forment lorsque dans les tribromure et triiodure de bismuth on dissout une certaine quantité de bismuth métallique; mais les nombres fournis par l'analyse des produits qu'on obtient ainsi sont loin de fournir une formule du type BiR^2 , et l'iodure en particulier donne des nombres correspondant presque exactement à la formule Bi^2R^3 .

Les sels en BiR^3 ont été au contraire beaucoup plus étudiés; toutefois, l'action de certains corps tels que l'eau, l'air et d'une façon générale les oxydants, semblait être assez complexe et conduire à des formules parfois très simples, mais parfois aussi très compliquées.

J'ai donc repris les travaux des différents auteurs et les ai complétés en étudiant parallèlement l'action de l'air et du peroxyde d'azote.

SÉRIE BiR^2 .

BICHLORURE.

Le seul corps dont je me suis occupé est le bichlorure.

Le bichlorure a été successivement étudié par Schneider ⁽¹⁾, Weber ⁽²⁾ et Dehérain ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *Untersuchungen über das Wismuth.* (*Ann. de Pog.*, t. XCVI, p. 596.)

⁽²⁾ *Bemerkungen über die Verbindungen des Wismuths mit ClBr und Io* (*Ibid*, t. CVII, p. 130).

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. LIV, p. 724.

Préparation. — Il a été obtenu par l'action ménagée du chlore sur le bismuth. Cette réaction se fait très facilement avec l'appareil qui sert à la préparation du trichlorure. Il suffit de chauffer le métal à son point de fusion et de faire arriver le chlore, non plus à la surface du bismuth, mais à une distance d'autant plus grande que le dégagement gazeux est plus abondant. Dans ce cas, il est vrai, il est toujours mélangé à du trichlorure formé en petite quantité, mais à la fin de l'opération, si l'on a le soin de laisser refroidir la cornue où il s'est formé, avant de la briser, on le trouve parfaitement rassemblé en un culot très lourd qu'on peut séparer aisément. Ce culot est une masse noire à cassure cristalline et qui ne fond pas à 300°.

Action de l'eau.

Historique. — D'après Schneider (*loc. cit.*) l'eau donnerait naissance à un *chlorure basique*, c'est-à-dire à un oxychlorure, et les acides le décomposeraient en bismuth métallique, qui se déposerait sous la forme d'une poudre noire, et en trichlorure qui resterait en solution.

Weber (*loc. cit.*) mentionne également l'action de l'eau; comme donnant naissance à un oxysel, mais ne dit rien de l'action des acides.

Expérience. — Le bichlorure de bismuth était réduit en poudre très fine dans le mortier d'agate et mis au contact d'une grande quantité d'eau. Celle-ci devenait immédiatement acide et le chlorure noir se recouvrait d'une couche blanchâtre d'oxysel. L'eau était renouvelée aussi longtemps qu'elle donnait avec le tournesol une réaction acide. Après de nombreux lavages, on obtenait ainsi une poudre grise formée d'un mélange de bismuth métallique et d'oxychlorure.

En effet :

1° L'acide azotique étendu l'attaque très vivement à

froid, en dégageant des bulles gazeuses. Le résidu est une poudre blanche cristalline correspondant à la formule BiOCl , insoluble dans l'acide étendu.

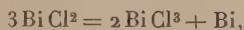
2° L'acide chlorhydrique dissout très facilement une quantité notable de la poudre primitive. Il reste un résidu noir qui est constitué par du bismuth métallique.

La réaction de l'eau sur le trichlorure peut donc s'écrire



Action de l'air.

Historique. — Schneider et Weber, qui s'étaient attachés à prouver le facile dédoublement du chlorure de bismuth d'après la réaction



montrèrent également que le bichlorure, chauffé au contact de l'air, donnait naissance à du trichlorure et à du bismuth.

Dehéraïn (*loc. cit.*) montra ensuite qu'on obtenait toujours, en opérant au contact de l'air, un résidu blanc contenant à la fois du chlore et de l'oxygène. Il attribua à cet oxychlorure la formule $\text{Bi}^4\text{Cl}_2\text{O}_3$ et considéra ce nouvel oxychlorure comme dérivant de quatre molécules BiCl_3 par substitution de trois atomes bivalents d'oxygène à six atomes de chlore monovalents. Malheureusement je n'ai pu trouver, dans le Mémoire original de M. Dehéraïn, les résultats d'analyse.

Expérience. — J'ai placé le bichlorure entre deux verres de montre. J'opérais sur des quantités variant de 0^{gr},5 et 3^{gr}. Le bichlorure était chauffé aux environs de son point de fusion jusqu'à ce que le résidu ne rougît plus le papier de tournesol humide. Il commençait par fondre en se recouvrant d'une pellicule blanchâtre, puis une partie se volatilisait, et le verre de montre supérieur

était recouvert de cristaux très nets de trichlorure de bismuth. Lorsque l'évaporation était terminée, le résidu était une poudre grisâtre offrant les mêmes caractères que la poudre obtenue par l'action de l'eau. Purifiée par un traitement à l'acide azotique, le corps cristallin insoluble dans cet acide correspondait exactement à l'oxychlorure BiOCl .

Il est facile de se rendre compte de l'erreur de M. Dehérain. La réaction principale s'effectuant d'après l'équation de Schneider



le résidu fixe provenait de l'action de l'air sur le bismuth et sur le trichlorure, c'est-à-dire qu'il était constitué par du bismuth métallique, par de l'oxyde de bismuth BiO , et de l'oxychlorure BiOCl , car je démontrerai dans la suite que c'est bien là le produit final de l'action de l'air sur le trichlorure. Le composé analysé par M. Dehérain n'était pas un corps défini, mais un mélange. On peut, en effet, écrire



Action du peroxyde d'azote.

L'action du peroxyde d'azote n'avait pas été étudiée.

Le chlorure de bismuth, en poudre ténue, a été placé dans une nacelle qu'on introduisait dans un tube de verre parcouru par un courant de peroxyde d'azote. Ce gaz provenait de la calcination d'azotate de plomb bien desséché et traversait, en outre, une longue colonne de chlorure de calcium renfermant une petite quantité de chaux vive. La dessiccation s'achevait sur de l'anhydride phosphorique. Dans ces conditions, dès la température ordinaire, le bichlorure de bismuth perd du chlore à froid et se recouvre d'une poussière blanchâtre. La réaction se fait mieux en

élevant légèrement la température; elle est terminée, comme précédemment, lorsque le contenu de la nacelle ne communique plus à l'eau de réaction acide. Le corps ainsi obtenu se présente sous la forme de lamelles brillantes mélangées d'une poudre amorphe. On peut obtenir la partie cristallisée à l'état de pureté en traitant par l'acide azotique. Elle correspond exactement à la formule BiOCl .

Analyses. — Les dosages de bismuth ont été faits en pesant le bismuth à l'état d'oxychlorure.

I. Corps obtenu avec l'eau :

Poids de matière.....	1,293
Bi pesé à l'état de BiOCl	1,295

II. Corps obtenu avec l'air :

Poids de matière.....	0,727
Bi pesé à l'état de BiOCl	0,725

III. Corps obtenu avec AzO^2 :

Poids de matière.....	1,271
Bi pesé à l'état de BiOCl	1,276

La théorie voudrait qu'il n'y ait pas eu de variation de poids.

En résumé, l'eau, l'air et le peroxyde d'azote réagissent sur BiCl^2 comme ils réagiraient sur ses produits de décomposition, cette décomposition étant exprimée par l'équation



en particulier, l'oxychlorure qui prend naissance est toujours le même, soit qu'on opère par voie sèche, soit qu'on opère par voie humide.

SÉRIE BiR^3 .

J'ai étudié l'action exercée par l'air et le peroxyde d'azote sur les chlorure, bromure et iodure.

ÉTUDE DU TRICHLORURE.

Action de l'air.

L'action de l'air sur le trichlorure de bismuth a été étudiée par Muir (1). Dans ses longues études sur les sels de bismuth, Muir a montré que le chlorure de bismuth, chauffé à l'air, laissait un résidu contenant à la fois l'oxygène et du chlore. Mais le mode opératoire laissait, je crois, beaucoup à désirer et il ne paraît pas surprenant que ce savant ait attribué à ce corps des formules complexes.

Expériences de Muir. — Le chlorure de bismuth était placé entre deux verres de montre. Puis Muir chauffait à une douce température pendant environ une heure; il traitait le corps ainsi obtenu par l'eau pour le séparer du trichlorure non attaqué. Il est bien évident que, dans ces circonstances, le trichlorure non attaqué était décomposé par l'eau et donnait naissance à de l'oxychlorure Bi O Cl . On pouvait, par suite, objecter à Muir qu'il avait affaire à un mélange.

Voici comment j'ai opéré :

Le composé de bismuth, préparé par l'action du chlore sur le bismuth légèrement chauffé, a été recueilli dans un flacon soigneusement desséché. On y faisait le vide pendant un certain temps pour débarrasser le chlorure de bismuth de l'excès de chlore qu'il peut retenir mécaniquement. Un poids déterminé de substance était alors placé dans un verre de montre qu'on chauffait au contact de l'air. La température était maintenue au voisinage de 120° jusqu'à ce que le corps fixe constituant l'oxychlorure ne rougisse

(1) *Bull. Soc. chim. de Londres*, t. I, p. 144, et t. II, p. 12; 1876; t. II, p. 133; 1877.

plus la teinture bleue de tournesol, lorsqu'on le met en suspension dans l'eau. Lorsqu'il en est ainsi, le résidu non volatil est formé de lamelles très brillantes; elles sont insolubles dans l'eau qui n'exerce sur elle aucune action. Il en résulte nettement que la teinture bleue du tournesol indique, en virant au rouge, si l'oxychlorure est mélangé à des traces de trichlorure non attaqué.

Les propriétés de cet oxychlorure sont celles décrites par Muir. Insoluble dans l'eau qui n'exerce sur lui aucune action; stable à l'air; soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique concentrés; plus difficilement soluble dans l'acide sulfurique. Chauffé très fortement, il fond en une masse jaune, pâteuse, qui dégage des fumées blanches, mais le résidu contient toujours une grande quantité de chlore.

Ces propriétés, comme il est facile de le constater, ne sont autres que celles de l'oxychlorure BiOCl ; l'auteur anglais ne semble pas s'en être aperçu. Les analyses du produit qu'il obtint (et le produit obtenu devait être pur puisque l'eau, en réagissant sur BiCl_3 , donne le même oxysel) ne suffirent pas à lui prouver qu'il se trouvait en présence d'un corps à composition centésimale extrêmement simple.

Voici les analyses qu'on trouve dans son Mémoire :

	A.	B.	Moyenne.
Bi	80,73	81,09	80,91
Cl	13,39	13,51	13,45
O	Par différence :		5,64

La formule BiOCl correspond aux nombres suivants :

Bi	80,17	Cl	13,66
----------	-------	----------	-------

Les nombres d'analyse ne coïncident pas exactement avec les nombres de la formule précédente, mais les écarts sont

moins grands que ceux qu'on a en admettant la formule proposée par le chimiste anglais $\text{Bi}^3\text{Cl}^3\text{O}^2$,

Bi..... 81,98 Cl..... 13,86

Il est vrai que Muir propose d'attribuer à cet oxychlorure une formule de la forme $\text{Bi}^n\text{Cl}^n\text{O}^{n-1}$, où n peut prendre toutes les valeurs, depuis $n = 3$ jusqu'à $n = 7$.

J'ai refait l'analyse de ce produit par la méthode que j'indiquerai plus loin. J'ai trouvé ainsi :

I. Poids de matière.	0,490		
Bi ² O ³	0,438	Bi.....	80,14
AgCl.....	0,237	Cl.....	13,39
II. Poids de matière.	0,150		
Bi ² O ³	0,135	Bi.....	80,07
AgCl.....	0,074	Cl.....	13,57
III. Poids de matière.	0,327		
Bi ² O ³	0,292	Bi.....	80,21
AgCl.....	0,178	Cl.....	13,49

Ces nombres, comme on le voit, concordent bien avec ceux calculés pour la formule BiOCl .

Action du peroxyde d'azote.

L'action du peroxyde d'azote sur le trichlorure de bismuth a été mentionnée par M. Besson (1). D'après lui, certains chlorures absorbent le peroxyde à froid pour donner naissance à des matières renfermant des vapeurs nitreuses se dégageant au contact de l'eau. Mais M. Besson ne poursuit pas ses recherches à ce sujet. Du reste, les corps qu'il avait obtenus ne furent pas, en général, soumis à l'analyse, et depuis lors personne ne reprit la question.

Cette question, cependant, mérite d'attirer l'attention,

(1) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1012.

surtout depuis que MM. Sabatier et Senderens ont montré que certains métaux ⁽¹⁾ tels que le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt étaient susceptibles eux aussi d'absorber en grande quantité le peroxyde d'azote. Ces métaux *nitrés*, comme les ont appelés ceux qui les ont découverts, se forment malheureusement assez difficilement. Toutefois, MM. Sabatier et Senderens ont pu constater qu'ils étaient indécomposables à l'air sec.

J'ai donc, sur du bichlorure de bismuth placé dans une nacelle, fait passer un courant de peroxyde d'azote desséché comme je l'ai mentionné précédemment. Je m'étais assuré auparavant que le chlorure employé ne retenait pas trace de chlore, comme il arrive souvent. Dans ces conditions, en opérant à température ordinaire, après très peu de temps, le chlorure de bismuth se colore en jaune en absorbant du peroxyde d'azote. Cette absorption est assez rapide pour pouvoir déterminer synthétiquement la formule du composé. Je rapporte ici mes résultats d'expérience :

I.

Matière.....	1,629.	Composition centésimale du composé correspondant à l'absorption maxima.	
Augmentation de poids.			
Après 6 heures.....	0,211	Bi Cl ³	88,28
» 10 »	0,227	Az O ²	11,72
» 14 »	0,227		

II.

Matière.....	1,245.	Composition centésimale du composé correspondant à l'absorption maxima.	
Augmentation de poids.			
Après 8 heures.....	0,171	Bi Cl ³	87,97
» 10 »	0,171	Az O ²	12,03

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, p. 399; 1896.

III.

Matière..... 1,401.

Composition centésimale
du composé
correspondant à l'absorption
maxima.

Augmentation de poids.

Après l'absorption complète :
0,198Bi Cl³ 87,55
Az O² 12,45

IV.

Matière..... 0,795

Composition centésimale
du composé
correspondant à l'absorption
maxima.

Augmentation de poids.

Après l'absorption complète :
0,115Bi Cl³ 87,36
Az O² 12,64

V.

Matière..... 1,629

Composition centésimale
du composé
correspondant à l'absorption
maxima.

Augmentation de poids.

Après 6 heures..... 0,211
» 10 » 0,238
» 12 » 0,238Bi Cl³ 87,25
Az O² 12,75

La formule Bi Cl³ Az O² correspond à la composition centésimale suivante :

Bi Cl³.... 87,24 Az O².... 12,76

Analyse. — Du reste, l'analyse du produit conduit aux mêmes résultats. Cette analyse a été faite de deux manières différentes :

A. L'azote est dosé par une combustion. Le composé est placé dans une nacelle. Cette nacelle est chauffée au rouge et les gaz qui se dégagent se rendent dans l'appareil

de Dupré après avoir parcouru une longue colonne de cuivre (environ 85^{cm} de longueur).

Pratiquement, la nacelle où le chlorure de bismuth était placé pour absorber le peroxyde d'azote servait à l'analyse. On évite ainsi les manègements du chlorure nitré au contact de l'air humide qui détermine toujours une décomposition plus ou moins grande. Quant aux pesées, j'indiquerai rapidement la manière dont elles étaient faites. Le petit tube devant recevoir la nacelle était pesé plein de peroxyde d'azote. La pesée terminée, on y plaçait la nacelle contenant un certain poids de chlorure de bismuth. Après avoir fait passer pendant longtemps le peroxyde d'azote, et s'être assuré que l'absorption était complète, l'augmentation de poids du tube faisait connaître la quantité de chlorure nitré employé.

On chassait du tube le peroxyde d'azote par un courant d'acide carbonique parfaitement desséché (je montrerai, dans la suite, que, dans ces conditions, le composé n'est pas attaqué) et on le mettait en communication avec une colonne de cuivre chauffé au rouge, en élevant graduellement sa température.

Cette méthode donne de bons résultats.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé (après traitement par S O ⁴ Fe).		T.	Az total.	Az O ² pour 100.
			H.				
I.....	0,687	24,7	23,9	767	15°	28,11	13,09
II.....	0,427	14,6	14,0	775	16°	16,58	12,74
III....	0,530	18,1	17,8	773	16°	21,03	13,12

La théorie indique $Az O^2 = 12,76$.

B. La deuxième méthode employée est beaucoup plus rapide, mais elle est plus délicate. Elle consiste à placer une certaine quantité de chlorure nitré dans l'eau fortement alcaline. Au contact de l'eau, le peroxyde d'azote se

dédouble en acide azoteux et acide azotique. On détermine la quantité d'acide azoteux par le permanganate de potasse après avoir fortement acidulé la liqueur.

Le chlorure était placé dans une petite ampoule dont on avait chassé l'air par un courant d'acide carbonique. On étirait cette ampoule à la lampe, puis la pointe était brisée dans une dissolution de potasse ou de soude. On titrait ensuite d'après la méthode générale. Pour mieux saisir la fin de la réaction, on ajoutait une quantité déterminée de permanganate de potasse, suffisante pour que la coloration soit persistante. À l'aide d'une dissolution titrée (et équivalente dans mes expériences) d'acide oxalique qu'on ajoutait goutte à goutte, on amenait la liqueur à se décolorer complètement.

Voici les résultats d'analyse :

La solution de permanganate de potasse était telle que 1^{cc} correspondait à 0^{mgr}, 81 d'acide azoteux (1).

	Poids de matière.	Volume de Mn O ⁴ K décoloré.	Az O ² H.	Az O ² total.	Az O ² pour 100.
		^{cc}			
I.	0,153	12,0	9,7	19,1	12,53
II.	0,285	23,4	18,9	36,5	12,82
III.	0,299	23,5	19,1	37,5	12,47
IV.	0,218	18,1	14,6	28,5	13,03
V.	0,375	31,4	25,4	49,5	13,20

Quant au bismuth, il était dosé dans les deux cas à l'état d'oxyde. Le composé était mis au contact de l'eau, il se formait de l'oxychlorure qu'on dissolvait dans l'acide nitrique, en même temps qu'on ajoutait de l'azotate d'argent. Le chlore est ainsi complètement précipité, la solubilité du chlorure d'argent dans l'acide azotique, même

(1) Pour faire cette dissolution, on pèse environ 1^{gr}, 3 de permanganate qu'on dissout dans 1000^{cc} d'eau, et l'on titre exactement par le fer ou l'acide oxalique.

concentré, étant tout à fait négligeable. Dans la liqueur filtrée, le bismuth était précipité, à l'état d'oxyde, par un excès d'ammoniaque qui maintenait l'argent en solution.

Propriétés. — Le chlorure de bismuth nitré est un corps qu'on peut aisément obtenir à l'état cristallin. Il suffit pour cela de le préparer en élevant la température jusqu'à fusion du composé. Par refroidissement, il cristallise comme le chlorure de bismuth lui-même. Il est alors d'un jaune bien franc; il faut avoir soin de ne pas trop dépasser la température de fusion, car il serait alors décomposé en ses éléments constitutants, chlorure et peroxyde d'azote, qui réagiraient dans la suite l'un sur l'autre. A l'air sec, il est inaltérable et ne perd pas trace de gaz. Dans le vide il ne dégage pas trace de vapeurs nitreuses. Il en résulte nettement que l'absorption est bien un phénomène chimique.

L'eau le décompose immédiatement en chlorure et hypoazotide, ce qui conduit à la formation d'oxychlorure BiOCl , d'acide azoteux et d'acide azotique. Toutefois, je pense que des quantités extrêmement petites de vapeur d'eau le dissolvent, tout comme le chlorure de bismuth. En effet, si dans la préparation de ce composé on fait agir du peroxyde d'azote incomplètement desséché, le chlorure de bismuth se colore en jaune et se liquéfie en un liquide huileux. Ce liquide huileux est susceptible même d'absorber le peroxyde d'azote en quantité notable. On peut arriver à une absorption correspondant à peu près à la formule $2\text{BiCl}^3 \cdot 3\text{AzO}^2$ (l'absorption a atteint jusqu'à 17,5, la théorie exigerait 18 pour 100). Le chlorure nitré fondu se comporte de même, mais il n'y a pas combinaison. Le chlorure ne prend jamais l'aspect huileux si le peroxyde d'azote qui sert à sa préparation est parfaitement desséché; de plus, il abandonne complètement l'excès de gaz absorbé lorsqu'on le met dans le vide. Le chlorure nitré fondu laisse échapper des bulles

gazeuses au moment de sa solidification et, lorsqu'il a repris l'état solide, il correspond exactement à la formule indiquée.

Soumis à l'action des différents corps minéraux, il semble tout à fait incapable de réagir. Cela tient, sans doute, à ce qu'on ne peut tenter les réactions qu'à des températures relativement très peu élevées, le composé se détruisant facilement sous l'action de la chaleur. Aussi, le chlore, l'hydrogène, l'acide carbonique sont-ils sans action. Je pensais obtenir, en faisant réagir le chlore, un chlorure double de nitryle et de bismuth, mais ce gaz est tout à fait inerte.

Il en est différemment avec les composés organiques. Je me propose dans la suite d'étudier l'action des chlorures nitrés sur certaines séries organiques. Je dirai seulement que le composé bismuthique réagit sur le benzène dès la température ordinaire. Le benzène se colore rapidement en jaune, tandis que le chlorure nitré se transforme en une masse noirâtre. La dissolution benzénique laisse déposer, par évaporation, de petits cristaux soyeux; mais, comme je n'ai pu obtenir ces cristaux qu'en quantité extrêmement petite, je n'ai pu déterminer d'une façon certaine s'ils contenaient du bismuth.

Si, au lieu de faire réagir le peroxyde d'azote sur le chlorure de bismuth à froid, on élève la température, le peroxyde d'azote reprend immédiatement son rôle d'oxydant. La réaction a été étudiée par Muir (*loc. cit.*). Ce savant a opéré à température de fusion du chlorure de bismuth. Les vapeurs d'acide hypoazotique provenaient d'acide nitrique moyennement concentré. « Aussitôt, dit-il, que ces vapeurs arrivent au contact du trichlorure fondu dans une cornue, celui-ci paraît entrer dans une violente ébullition. La cornue s'échauffe fortement et, après quelques minutes, son contenu se prend en une masse cristalline jaune rougeâtre, très bien cristallisée. »

Pendant l'expérience, ajoute-t-il, il se dégage des vapeurs où l'on peut déceler le chlore et l'acide azoteux.

L'explication de ces phénomènes est très simple. Le chlorure de bismuth absorbe, à sa température de fusion, le peroxyde d'azote; mais, sitôt que la température s'élève notablement, le chlorure nitré se décompose en donnant naissance à de l'oxychlorure BiOCl et à des composés oxychlorés de l'azote. Muir, en réalité, avait donc le premier préparé le chlorure nitré, mais n'avait pas su le caractériser. Ce qui est bien certain, c'est qu'en arrêtant l'expérience, comme l'a fait Muir, lorsque la masse est encore jaune rougeâtre, on a, et en grande quantité, mélangé à l'oxychlorure le composé $\text{BiCl}^3.\text{AzO}^2$, et si Muir avait, dans ses eaux de lavage, recherché l'acide azoteux, il en aurait trouvé de très grandes quantités.

Pour faire la réaction, j'ai opéré comme pour la préparation du chlorure nitré, mais j'ai dépassé notablement la température de fusion du trichlorure. De plus, j'ai continué la chauffe tant qu'il restait des traces de chlorure non attaqué; le résidu, mis au contact de l'eau, ne doit plus donner de réaction acide au tournesol. Voici les résultats d'analyse :

		Pour 100.		
I.	Matière...	0,382		
	Bi^2O^3 ...	0,344	Bi.....	80,21
	Ag Cl.....	0,2055	Cl.....	13,30
II.	Matière...	0,980		
	Bi^2O^3 ...	0,880	Bi.....	80,50
	Ag Cl....	0,542	Cl.....	13,67
III.	Matière...	0,432		
	Bi^2O^3	0,385	Bi.....	79,66
	Ag Cl.....	0,245	Cl.....	13,06

La théorie pour BiOCl indique

T.	Bi.....	80,39	Cl.....	13,57
----	---------	-------	---------	-------

Les analyses données par Muir sont plus nombreuses, mais sont loin d'être concordantes. Elles sont reproduites en A. En B j'ai placé les résultats d'analyse précédemment cités et relatifs au composé obtenu par la calcination du trichlorure à l'air :

	A.							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Bi..	83,37	82,72	81,86	81,42	»	»	»	»
Cl..	»	»	»	»	13,70	13,47	13,61	13,47

B.				
	I.	II.	III.	IV.
Bi	80,73	81,09	»	»
Cl	»	»	13,39	13,51

La différence entre les chiffres trouvés en A et en B pour le bismuth s'élève à plus de 2,5 pour 100. Muir admet que ces deux composés sont identiques et qu'ils correspondent à la même formule $\text{Bi}^3\text{Cl}^3\text{O}^2$

Bi.....	81,98	Cl.....	13,86
---------	-------	---------	-------

ou plus généralement à la formule $\text{Bi}^n\text{Cl}^n\text{O}^{n-1}$, comme je l'ai dit précédemment.

En résumé, le chlorure de bismuth se comporte d'une façon extrêmement simple vis-à-vis de l'eau, de l'air et du peroxyde d'azote. On obtient, en se plaçant dans des conditions convenables, des oxysels; et tous ces oxysels, quel que soit leur mode de formation, correspondent à la même formule BiOCl .

ÉTUDE DU TRIBROMURE.

Le bromure de bismuth a été préparé par l'action du brome sur le métal. Le corps ainsi obtenu a été soumis à l'action de l'air et du peroxyde d'azote.

Action de l'air.

Muir (*loc. cit.*) avait montré que, dans la préparation du tribromure de bismuth par l'action du brome sur le métal au contact de l'air, on obtenait toujours un résidu insoluble dans les solvants ordinaires du bromure de bismuth. Ce composé constituerait, d'après Muir, un oxyse auquel il attribue la formule $\text{Bi}^8\text{O}^9\text{Br}^6$.

J'ai repris l'étude de l'action directe de l'air sur le tribromure en opérant exactement comme pour le chlorure; seulement, au lieu d'opérer à 120° , j'opérais au-dessus de 200° , température de fusion du bromure, vers 225° environ.

Il est à mentionner que l'oxybromure se produit plus facilement que l'oxychlorure. On obtient un résidu qui ne communique plus à l'eau de réaction acide, se présentant sous forme de paillettes nacrées ressemblant beaucoup à l'oxychlorure, mais d'un blanc moins pur. Ce résidu, soumis à l'analyse, correspond exactement à la formule BiOBr :

Pour 100.			
I. Matière...	0,444		
Bi^2O^3	0,340	Bi.....	68,62
Ag Br	0,273	Br.....	26,14
II. Matière ..	0,356		»
Bi^2O^3	0,273	Bi.....	68,74
Ag Br	0,216	Br.....	25,81

La théorie indique :

Bi.....	68,42	Br.....	26,31
---------	-------	---------	-------

Cet oxybromure, qui est le produit final de l'action de l'eau sur le tribromure, ne peut être transformé en oxyde, par l'action de l'air, même à température très élevée. Chauffé très fortement, il fond en un liquide pâteux rougeâtre, émet des vapeurs blanches, mais le résidu renferme

toujours de très grandes quantités de brome. Du reste, il semble partager toutes les propriétés de l'oxychlorure. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique. L'acide azotique le dissout facilement, surtout à chaud, et par évaporation de la solution azotique on retrouve l'oxybromure inaltéré. L'acide sulfurique, même concentré, le dissout très mal, mais par une action prolongée le transforme totalement en un mélange de sulfate neutre et de sulfate basique $\text{Bi}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$ et $\text{Bi}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3$.

Action du peroxyde d'azote.

On a opéré comme pour le trichlorure. Aussitôt que le peroxyde d'azote arrive au contact du bromure de bismuth, celui-ci prend une coloration jaune soufre à la surface; même à la température ordinaire, mais plus facilement à chaud vers 40° , il perd du brome en entrant en fusion; le liquide rouge hyacinthe qui a pris naissance, sans doute par suite de la mise en liberté du brome, ou de la formation des composés oxybromés de l'azote, se recouvre d'une poudre jaune rougeâtre. Cette poudre, chauffée à température plus élevée et pendant un temps suffisamment long, se change en de petites lamelles brillantes, d'un blanc jaune et qui correspondent à la formule BiOBr .

Pour 100.

Poids de matière...	0,198	»
Bi^2O^3	0,151	Bi..... 68,48
AgBr	0,123	Br..... 26,41

L'oxydation du tribromure de bismuth par le peroxyde d'azote empêche donc la formation de bromure nitré. En faisant les mêmes expériences sur le triiodure on doit évidemment observer des phénomènes d'oxydation : c'est ce que nous avons vérifié.

ÉTUDE DU TRIIODURE.

Action du peroxyde d'azote.

L'iodure que nous avons employé avait été préparé par voie humide. Soumis à l'action du peroxyde d'azote dans les mêmes circonstances que les sels précédents, il perd de l'iode dès la température ordinaire, et prend une coloration rose violacé; mais, par une action prolongée du gaz, tout l'iode est éliminé et le produit final de la réaction est de l'oxyde de bismuth Bi^2O^3 , blanc si l'on a opéré à basse température, jaune lorsqu'on a opéré à température élevée. M. Godefroy a mentionné dans l'*Encyclopédie chimique* (art. *Bismuth*) l'action que l'acide nitreux exerce sur l'iodure Bi^2O^3 , comme donnant naissance à de l'oxyiodure BiOI . Malheureusement, il ne cite pas le Mémoire original et je n'ai pu le retrouver. Je n'ai donc pas réussi à savoir dans quelles circonstances particulières il fallait se placer pour obtenir cet oxysel. Mais en opérant comme je l'ai fait, c'est-à-dire en faisant passer un courant de peroxyde d'azote sur le triiodure de bismuth, on ne l'obtient jamais, quelle que soit la température où l'on fait l'expérience; à température ordinaire, en effet, l'oxyiodure BiOI est lui-même très rapidement attaqué et se transforme totalement en oxyde de bismuth.

Action de l'air.

Si maintenant nous examinons l'action qu'exerce l'air sur le triiodure, on trouve, comme l'a parfaitement démontré Schneider⁽¹⁾, que, chauffé à l'air progressivement, l'iodure se transforme d'abord en oxyiodure, puis cet

(1) *Poggen. Ann.*, t. XCIX.

oxyiodure, sous l'action d'une température plus élevée, se transforme à son tour en oxyde.

On voit qu'ici le peroxyde d'azote et l'air agissent différemment et que le peroxyde d'azote a un pouvoir oxydant supérieur à celui de l'oxygène atmosphérique.

CHAPITRE II.

SUR LES COMBINAISONS HALOGÉNÉES DE L'ÉTAIN.

L'étain, en se combinant soit aux halogènes, soit aux radicaux acides, est susceptible de donner naissance à deux séries de sels : les sels stanneux et les sels stanniques. Que l'étain, dans les sels stanneux, soit considéré comme jouant le rôle d'un élément tétravalent $[\text{Sn} = \text{Sn}]^{\text{IV}}$, ou plus simplement comme jouant le rôle d'un élément bivalent, c'est un fait d'expérience que le groupement stanneux est d'une instabilité extrême en présence des oxydants. Par suite, cette instabilité communique aux sels stanneux des propriétés caractéristiques.

C'est ainsi que le pouvoir réducteur des sels stanneux est supérieur à celui de la plupart des autres sels, en particulier des sels ferreux. Les sels ferreux, le chlorure par exemple, peut facilement, en solution aqueuse, absorber l'oxyde nitrique. En se plaçant en des circonstances convenables, on peut extraire de cette solution tout le gaz absorbé. Ce gaz est de l'oxyde nitrique pur et la solution renferme le chlorure ferreux inaltéré. En répétant la même expérience avec le chlorure stanneux, on remarque bien que le bioxyde d'azote peut être, dans certains cas, absorbé, mais alors on peut aisément s'assurer que celui-ci a été réduit avec production soit d'hydroxylamine, soit d'ammoniaque.

Le chlorure stannique, au contraire, résiste beaucoup mieux à l'action des oxydants.

Kuhlmann ⁽¹⁾ avait mentionné que l'oxyde nitrique était absorbé par le chlorure stannique anhydre. Il avait obtenu une poudre jaune que l'eau décomposait en chlorure et vapeurs nitreuses. Mais Weber ⁽²⁾ ayant repris ses expériences, montra que l'oxyde nitrique bien exempt de vapeurs nitreuses n'était pas absorbé et, pour bien prouver que dans le composé de Kuhlmann l'azote ne se trouvait pas à l'état de bioxyde, il montra que cet oxyde d'azote était susceptible d'oxyder un protosel de fer.

Du reste Hampe ⁽³⁾, à la même époque, arrivait aux mêmes conclusions.

J'ai repris ces expériences en les complétant par l'étude parallèle du bromure et de l'iodure.

ÉTUDE DU CHLORURE.

Le chlorure employé provenait de l'action du chlore sur l'étain. Il était soigneusement débarrassé de toute trace de chlore libre, par distillation en présence d'un excès d'étain.

Dans ces conditions, le chlorure d'étain n'absorbe pas le bioxyde d'azote pur; mais sitôt que ce gaz renferme, même en très petite quantité, des vapeurs nitreuses, le chlorure d'étain se colore et, après un temps suffisamment long, se prend en une masse solide jaune serin. Il en résulte que, par la méthode générale qui nous a servi dans la suite à préparer les chlorures nitrosés, on ne peut préparer le composé de chlorure d'étain.

Il en est de même si l'on opère en solution. Le solvant

⁽¹⁾ Gmelin, t. III, p. 87.

⁽²⁾ *Pog. Ann.*, t. CXVIII, p. 471, et t. CXXIII, p. 347.

⁽³⁾ *Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 43.

employé était le chloroforme. Il faut ici encore éviter soigneusement les vapeurs nitreuses. Celles-ci déterminent, en effet, dans la solution un léger trouble qui, l'action continuant, se transforme en un précipité abondant qui sera étudié dans la suite.

Le composé obtenu par Kuhlmann est donc dû à des traces d'impuretés. Weber l'a du reste préparé très régulièrement en faisant réagir sur le chlorure stannique les gaz provenant de la calcination de l'azotate de plomb bien desséché. L'analyse du produit qu'il obtint ainsi lui donna les nombres suivants :

	I.	II.
Sn.....	34,5	33,3
Cl.....	39,0	38,7
O en plus de AzO.....	3,7	3,9

Le dosage de l'oxygène en plus de l'oxyde nitrique se faisait par une méthode certainement délicate, mais fort exacte, en faisant tomber une quantité pesée de composé dans une dissolution contenant un poids connu de sulfate de fer. La liqueur se colorait en noir; on chauffait dans un courant de gaz carbonique pour éviter l'oxydation jusqu'à décoloration complète. Weber déterminait alors, par le permanganate de potasse, la quantité de fer non oxydé et en déduisait aisément la quantité d'oxygène que le composé renfermait en plus de AzO.

Pour doser le chloré et l'étain, on projetait dans l'eau une quantité connue de composé. Dans la liqueur, l'étain était précipité par l'hydrogène sulfuré et le sulfuré transformé en oxyde. Après séparation de l'étain, le chlore était ensuite précipité à l'état de chlorure d'argent.

Weber, quoique les résultats d'analyse diffèrent notablement des nombres exigés par la théorie, attribua au composé de Kuhlmann la formule $\text{SnCl}^4.\text{Az}^2\text{O}^3$ qui donne :

Sn.....	34,7
Cl.....	42,4
O en plus de AzO.....	4,8

Mais le but de Weber paraissait surtout de démontrer que, dans le composé de Kuhlmann, l'azote ne se trouvait pas à l'état de bioxyde; aussi ce savant ne poursuivit-il pas plus loin ses recherches.

Hampe, à la même époque, avait, de son côté, repris l'étude de cette réaction. Tout en confirmant les expériences de Weber, à savoir que l'oxyde nitrique pur ne réagissait pas, se basant sur ce fait que le produit brut de l'action des vapeurs nitreuses sur le chlorure d'étain se dédouble facilement, sous l'influence de la chaleur, en oxyde d'étain fixe, et en une combinaison sublimable $3\text{SnCl}^4.4\text{AzOCl}$, Hampe, dis-je, émit l'opinion que le composé de Kuhlmann n'était pas un composé défini, mais un mélange de deux corps distincts que l'action de la chaleur permet aisément de séparer.

Je démontrerai rapidement que ce composé :

- 1° Ne répond pas à la formule de Weber;
- 2° N'est pas un mélange d'oxyde d'étain et de $3\text{SnCl}^4.4\text{AzOCl}$.

Expériences de Weber. — La méthode employée par Weber pour le dosage de l'oxygène donne de bons résultats. La seule erreur, inhérente à la méthode, provient de l'oxydation partielle du sel ferreux sous l'influence de l'oxygène atmosphérique; mais en opérant, comme l'a fait Weber, dans un courant de gaz inerte, cette oxydation est très faible. En admettant qu'elle se produise, l'erreur qui en résulterait aurait pour résultat de majorer le nombre trouvé pour l'oxygène. Or, le nombre théorique calculé pour $\text{SnCl}^4.\text{Az}^2\text{O}^3$ est 4,8; les dosages ont donné 3,9 comme nombre le plus approché.

Lorsqu'on projette dans l'eau le composé à analyser, il se produit un dégagement tumultueux. Ce dégagement

abondant occasionne une perte considérable en chlorure d'étain. En dosant dans la liqueur l'étain et le chlore, on doit trouver des nombres trop faibles.

Enfin, et c'est là un point important à noter, Weber n'a pas dosé l'azote. Celui-ci a été calculé par différence. Comme l'étain et le chlore sont trouvés en moins, l'azote est par suite trouvé en plus.

On peut donc en conclure que si le composé de Kuhlmann est bien défini, dans ce composé, le rapport de l'azote à l'oxygène est plus petit qu'il ne l'est dans la formule calculée pour satisfaire aux résultats de Weber.

On peut du reste le vérifier facilement.

Supposons que la formule $\text{Sn Cl}^4 \cdot \text{Az}^2 \text{O}^3$ soit la formule vraie. Au contact des alcalis, le groupement $\text{Az}^2 \text{O}^3$ doit donner naissance à un azotite



Dans le composé de Hampe, $3 \text{Sn Cl}^4 \cdot 4 \text{AzOCl}$, le groupement AzOCl doit donner, d'une façon toute semblable,



Or, l'expérience prouve que la solution renferme non seulement de l'azotite, mais encore, en quantité très grande, de l'azotate; de plus, le rapport entre le poids de l'acide azoteux et le poids de l'acide azotique est celui du poids moléculaire de ces deux acides; on peut donc en conclure que l'azote se trouve, dans ce composé, à l'état de peroxyde d'azote.

Analyses. — Une quantité déterminée de substance, préparée comme l'a indiqué Weber, a été placée dans une fiole d'Erlenmeyer bien desséchée. Cette fiole est fermée par un bouchon à trois trous. On fait passer un courant d'hydrogène sec pour chasser l'air de l'appareil. Par un entonnoir à brome, on fait ensuite tomber goutte à goutte

un excès de lessive de potasse pure. Il se produit en même temps un dégagement abondant de gaz ; mais, si l'appareil est bien bouché, celui-ci ne peut s'échapper et se dissout peu à peu dans la lessive alcaline. Les premières gouttes de potasse déterminent, dans la liqueur, un précipité d'oxyde d'étain, puis ce précipité, se trouvant en présence d'un excès d'alcali, se dissout lentement et complètement en donnant du stannate de potasse.

De cette solution, ainsi préparée, on fait trois parts :

1° Dans l'une, on dose l'oxygène en plus de l'oxyde nitrique, par la méthode de Weber. A cet effet, on sature l'alcali libre par un excès d'acide chlorhydrique pur, on ajoute un excès de protochlorure de fer, puis, par le permanganate, on dose le sel de protoxyde de fer non oxydé.

2° Dans la seconde partie de la liqueur, qu'on étend d'un égal volume d'eau, on ajoute de l'acide sulfurique pur (1) ; ensuite du permanganate de potasse jusqu'à coloration persistante. On détermine ainsi la quantité d'acide azoteux existant dans la liqueur.

3° Sur le reste de la liqueur, on dose l'étain et le chlore. Pour cela, on sature l'alcali libre par l'acide azotique, puis on ajoute une dissolution chaude et concentrée de nitrate d'ammoniaque. En maintenant le liquide à une température voisine de 90°, pendant quelques heures, on peut être assuré de la complète précipitation de l'oxyde d'étain.

Dans la liqueur filtrée, on ajoute un excès d'acide azotique et d'azotate d'argent. Si l'on chauffe alors la liqueur, le précipité est formé de chlorure d'argent pur. En effet, le nitrite d'argent ne saurait exister en ces conditions. Il serait décomposé soit en argent métallique soit en oxyde d'argent qu'un excès d'acide redissoudrait aisément.

(1) Il peut alors se produire un précipité d'oxyde d'étain, mais ce précipité ne gêne en rien pour le dosage.

Enfin, nous avons effectué le dosage de l'azote total par la méthode générale, dosage volumétrique de l'azote provenant de la calcination du composé en présence de cuivre métallique. Comme il est de toute nécessité d'opérer en l'absence de toute trace d'humidité, le tube contenant le cuivre était au préalable porté au rouge dans un courant d'acide carbonique sec. Le tube refroidi, on introduisait, sans interrompre le courant, un poids connu du composé à analyser et l'on ne commençait à chauffer que lorsque tout le gaz dégagé était absorbable par la potasse.

1° *Dosages de l'oxygène en plus de l'acide nitrique.*

Les dissolutions étaient telles que 1^{cc} de solution ferreuse correspondait à 0^{gr},00071 d'oxygène en plus de AzO.

D'autre part, 50^{cc} de cette solution équivalaient à 79^{cc} de la solution de permanganate.

	Poids de matière.	Centimètres cubes de fer ajoutés.	Centimètres cubes de Mn O ² K décolorés.	Oxygène	
				total.	pour 100.
I.....	0,6948	100 ^{cc}	79	35,50	5,1
II.....	0,6948	100	70	39,79	5,7
III.....	0,6948	100	73	38,20	5,5

2° *Dosages d'acide azoteux.*

La dissolution de permanganate était telle que 1^{cc} de cette solution correspondait à 0,00107 d'anhydride azoteux Az² O³.

	Poids de matière.	Centimètres cubes de permanganate décolorés.	Az ² O ³		O en plus de AzO.
			total.	pour 100.	
I...	0,3474	22,0 ^{cc}	23,54	6,7	1,42
II...	0,3474	21,5	22,90	6,6	1,36
III..	0,6948	41,0	43,87	6,3	1,32

3° Dosages de chlore et d'étain.

			Pour 100.
I. Poids de matière.	0,237		
Sn O ²	0,115	Sn	38,16
Ag Cl.....	0,440	Cl.....	45,95
II. Poids de matière.	0,293		
Sn O ²	0,145	Sn.....	38,92
Ag Cl.....	0,553	Cl.....	46,66
III. Poids de matière.	0,316		
Sn O ²	0,155	Sn.....	38,58
Ag Cl.....	0,600	Cl.....	46,95

4° Dosages d'azote.

		Volume corrigé		Az	
Poids	Volume	après absorption	H.	T.	total p.100.
de matière.	observé.	par SO ⁴ Fe.			
I.. 0,731	31 ^{cc} ,3	30 ^{cc} ,1	762	17°	34,8 4,62
II.. 0,530	25 ^{cc} ,0	23 ^{cc} ,0	761	18°	26,5 4,99

On aurait pu doser, au lieu de l'azote total, l'azote existant à l'état d'acide azotique dans la solution. Le problème paraissait beaucoup plus simple; mais il aurait fallu, pour cela, effectuer le dosage de l'acide azoteux auparavant. Pour faire ce dosage en de bonnes conditions, il faut être en liqueur étendue. Après addition de permanganate de potasse, la dilution est plus grande encore et l'acide azotique qui existe en solution ne peut plus, dans ces conditions, oxyder quantitativement un protosel de fer.

Des nombreuses analyses qui précèdent (1) on peut déduire la formule du composé obtenu successivement par Kuhlmann, par Weber et par Hampe. La formule SnCl⁴.AzO² donne, en effet :

(1) Si Weber a trouvé en plus de AzO une quantité trop faible d'oxygène, il est probable que le composé soumis à l'analyse n'était pas saturé.

Sn.....	38,56
Cl.....	46,40
Az.....	4,57
O en plus de Az O.....	5,22

Ce corps offre donc la composition des chlorures nitrés. Il en possède du reste toutes les propriétés. L'eau ou la vapeur d'eau le décompose en ses constituants : chlorure stannique et peroxyde d'azote. Il est inaltérable à l'air sec, mais répand d'abondantes fumées blanches à l'air atmosphérique. Il est inaltéré dans le vide. L'action des solvants peut être envisagée comme le résultat des actions réciproques du solvant du chlorure et de l'hypoazotide.

Il n'est pas cristallisé (¹). Dans l'action du peroxyde d'azote sur SnCl_4 , on remarque parfois la formation de petits cristaux octaédriques très nets, mais le chlorure stannique étant placé dans une nacelle, ces cristaux se trouvent toujours plus en avant dans le tube, entraînés par le courant gazeux. Ils sont du reste très peu abondants et sont formés par une combinaison double de chlorure de nitrosyle et de chlorure d'étain. De là, sans doute, la divergence des auteurs.

Soumis à l'action de la chaleur, il se dédouble, en donnant naissance à un résidu fixe, constitué par de l'oxyde d'étain pur et en un composé sublimable formé par les octaèdres précédents. Ce composé volatil, décrit par Hampe et Weber, offre, suivant le premier, la composition

(¹) α. Weber : Die Verbindung des Zinnchlorids mit Salpetersäure..... bildet eine citronen Gelbe, nicht krystallisirte Masse.

β. Hampe : Kuhlmann giebt an dass sich wasserfreies Zinnchlorid mit trockenen Stifstoffoxydgas in einem krystallinischen Körper vereinige, der sich in Berührung mit Wasser zersetzt. In der Absicht, diese Verbindung darzustellen bemerke ich beim Ueberleiten jenes Gases über Zweisachchlorzinn, dass nur in esten Augenblick eine Einwirkung stattfand, die sich durch das Einstehen eines gelben krystallinischen Körpers zu erkennen gab.....

$3\text{SnCl}^4.4\text{AzOCl}$, suivant le second, la composition $\text{SnCl}^4.2\text{AzOCl}$.

J'ai repris l'étude de ce composé.

La principale difficulté consiste à obtenir le corps en quantité notable : il faut, pour cela, sublimer une grande quantité de chlorure nitré en opérant dans un courant rapide d'un gaz inerte nécessaire pour entraîner les vapeurs de chlorure d'étain qui peuvent prendre naissance.

En opérant avec précaution on arrive ainsi à obtenir un corps bien cristallisé.

La méthode d'analyse qui paraît ici la préférable est de traiter le corps par une lessive alcaline ; dans ce cas, le chlorure de nitrosyle se trouve décomposé et se dédouble en chlorure et azotite. Le dosage de l'acide azoteux, qui se fait très exactement par le permanganate de potasse, indique nettement si le corps satisfait à la formule de Hampe ou à la formule de Weber, tandis que le dosage du chlore ne peut fixer la formule du composé.

On a, en effet :

	Hampe.	Weber.
Cl	54,42	54,62

Les dosages de l'acide azoteux confirment la formule de Hampe.

Ils ont été faits comme pour le chlorure nitré

1. cent. cube de $\text{MnO}^4\text{K} = 0^{\text{gr}},00107\text{Az}^2\text{O}^3$,

	Poids de matière.	Centimètres cubes de permanganate décolorés.	Az^2O^3 pour 100.
I.....	0,235	33,8	15,39
II.....	0,191	27,0	15,12

Si, au lieu de faire réagir directement le peroxyde d'azote sur le chlorure d'étain, on opère en solution, l'action n'est pas la même.

J'ai opéré en solution chloroformique.

Le chlorure stannique était dissous dans le chloroforme bien desséché. Dans cette solution, on versait une autre solution chloroformique saturée de peroxyde d'azote. Dans ces conditions on obtient généralement, dès les premiers instants, un magma jaune serin qui, si l'on agite avec une baguette de verre, adhère fortement après elle et fume abondamment à l'air. Par agitation ce magma se détruit assez rapidement et se transforme en un précipité blanc, d'apparence cristalline, qui augmente peu à peu et se rassemble facilement au fond du vase. Ce même précipité prend naissance, mais dans ce cas on obtient rarement le composé intermédiaire, lorsqu'on fait réagir l'hypoazotide non plus à l'état dissous mais à l'état gazeux.

Le produit intermédiaire, dont l'aspect rappelle tout à fait celui du chlorure nitré, n'a pu être analysé. Ce mode de formation, en effet, ne permet pas de le préparer dans un état de pureté assez grand : comme il prend naissance très rapidement, en présence d'un excès de chlorure d'étain, et qu'il est sous forme d'une masse gluante, il faudrait, pour le débarrasser du sel d'étain mécaniquement entraîné, pouvoir le laver soit avec le chloroforme, soit avec un autre solvant. Or, les différents solvants employés le détruisent plus ou moins rapidement. Toutefois, si l'analyse quantitative n'a pu être faite, on peut facilement déterminer qualitativement sa composition.

Le composé renferme des vapeurs nitreuses : l'eau le décompose en effet avec dégagement de gaz rutilant. La dissolution renferme alors du chlorure d'étain, de l'acide azoteux et de l'acide azotique. En présence d'alcali, on a un mélange d'azotite et d'azotate. Le rapport entre les poids d'acide azoteux et celui d'acide azotique conduit à donner à ce composé une formule en AzO^2 . Quant aux dosages de chlore et d'étain ils prouvent que le rapport de ces deux corps est le rapport exprimé par la formule SnCl^4 .

Il en résulte qu'on peut logiquement considérer cette combinaison comme analogue sinon identique au chlorure nitré décrit précédemment.

Le produit de transformation du composé intermédiaire s'obtient, comme nous l'avons dit, immédiatement en faisant réagir l'hypoazotide gazeux sur la solution chloroformique de chlorure d'étain.

On dissout environ 10^{gr} à 20^{gr} de chlorure dans 250^{cc} de chloroforme bien sec, puis on y fait passer bulle à bulle du peroxyde d'azote. Chaque bulle gazeuse produit dans la solution un précipité. Peu à peu ce précipité augmente, la liqueur se colore et bientôt d'abondantes vapeurs jaune rougeâtre, formées en grande partie de chlorure de nitrolyse, se dégagent. Lorsque la liqueur ne précipite plus on filtre et on lave avec du chloroforme jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus coloré. Ce liquide incolore ne doit plus contenir ni vapeurs nitreuses, ni chlorure d'étain, ni chlorure de nitrosyle. Pour éliminer complètement le chloroforme, il faut sécher à 100° dans le vide.

Ce précipité d'apparence cristalline au moment de la précipitation apparaît amorphe au microscope. C'est une poudre blanche très homogène, hygrométrique et qui, au contact de l'eau, se dissout sans dégagement gazeux.

L'analyse de cette substance a été faite comme il suit :

Le corps est dissous dans l'eau. La solution est traitée par l'azotate d'ammoniaque concentré et chaud. L'étain est séparé sous forme d'oxyde. Le chlore est ensuite dosé dans la liqueur à l'état de chlorure d'argent. L'azote est dosé par calcination au rouge. Je rapporte ici mes résultats d'analyse :

	Pour 100.	
I. Poids de matière.	0,540	
Sn O ²	»	Sn
Ag Cl	0,980	Cl
T.		3

Pour 100.

»
44,68
3

II. Poids de matière.	0,530		Pour 100.
Sn O ²	0,294	Sn	43,63
Ag Cl.....	0,983	O	45,86
III. Poids de matière.	0,441		
Sn O ²	0,240	Sn	42,83
Ag Cl.....	0,813	Cl.....	45,58
IV. Poids de matière.	0,978		
Sn O ²	0,545	Sn.....	43,83
Ag Cl.....	»	Cl	»

Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO ⁴ Fe).	H.	T.	Az	
						total.	p. 100.
I...	1,750	38 ^{cc} ,4	37 ^{cc} ,1	765 ^{mm}	15 ^o	43,52	2,48
II..	1,125	27 ^{cc} ,0	26 ^{cc} ,2	769 ^{mm}	16 ^o	30,79	2,73

La formule Sn²Cl⁷AzO³ donne :

Sn.....	43,18
Cl.....	45,37
Az.....	2,56
O par différence.....	8,89

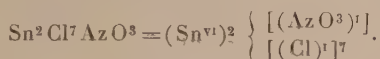
C'est évidemment là une formule brute. Le corps n'étant pas cristallisé et les résultats d'analyse conduisant à une formule relativement si compliquée, l'idée de mélange se présente immédiatement à l'esprit.

Cependant le corps Sn²Cl⁷AzO³, considéré comme un mélange de plusieurs composés, ne contient pas de chlorure d'étain : il ne cède rien aux solvants ordinaires de ce corps, chloroforme, alcool, etc.

Il ne renferme pas de groupement AzO, AzO² ou Az²O³ comme les composés nitrosés ou nitrés, ou les corps analogues. L'eau devrait les détruire avec dégagement de gaz devenant rutilant au contact de l'air. Or l'eau le dissout *sans dégagement gazeux*.

Cette action éloigne de même l'idée d'un groupement AzOCl ou AzO^2Cl .

Si on admet que c'est là une combinaison définie, on peut aisément trouver une formule de constitution simple. Remarquons tout d'abord que, dans un tel composé, l'étain a ses valences satisfaites. On peut écrire en effet



Le groupement AzO^3 peut être considéré comme de l'acide azotique moins un atome d'hydrogène, de même le chlore est de l'acide chlorhydrique moins de l'hydrogène. Le composé $\text{Sn}^2\text{Cl}^7(\text{AzO}^3)$ est par suite un chloro-azotate.

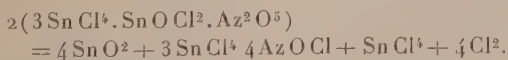
En doublant cette formule on peut l'écrire :



Cette façon d'envisager le composé a l'avantage de rendre compte de ses propriétés, en particulier de l'action qu'exerce la chaleur.

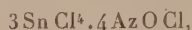
Ce chloroazotate est en effet facilement décomposable sous l'action de la chaleur vers 160° . Les produits de décomposition sont un résidu fixe formé d'oxyde d'étain pur et un produit volatil qui est la combinaison double d'étain et de chlorure de nitrosyle mentionnée précédemment.

Dans la molécule $3\text{SnCl}^4.\text{SnOCl}^2.\text{Az}^2\text{O}^5$ l'azote doit en effet s'éliminer, comme il le fait toujours en pareil cas sous forme de composés oxychlorés, c'est-à-dire à l'état de chlorure de nitrosyle. L'oxygène en excès doit se porter sur l'étain pour le transformer en acide stannique. La décomposition devrait donc avoir lieu suivant l'équation



On peut, en opérant avec soin, vérifier approximativement cette équation en poids.

Un poids déterminé de substance est placé dans une nacelle qu'on introduit dans un tube préalablement taré. La nacelle est légèrement chauffée, le composé se décompose. Il se dégage du chlore et du chlorure d'étain, le chlorure double se dépose sur les parois du tube. Après l'expérience, en pesant de nouveau la nacelle, on a le poids du résidu fixe. On vérifie facilement qu'il est formé d'oxyde d'étain pur. Pour déterminer le poids de



on peut, par tâtonnement, entraîner le chlore et le chlorure d'étain dans un courant gazeux dont la vitesse est telle que le chlorure double puisse se déposer complètement dans le tube. L'augmentation de celui-ci donne alors la quantité de produit sublimable. L'analyse vérifie que c'est bien là le corps de Hampe. L'eau le décompose avec dégagement de vapeurs nitreuses et les dosages de chlore et d'étain ont donné :

		Théorie.
Poids de matière...	0,442	»
Cl.....	54,82	54,42
Sn.....	34,43	33,97

Enfin, dans les produits volatils, on constate aisément la présence du chlore et du chlorure d'étain.

Voici, en poids, les résultats que j'ai obtenus :

	Sn O ² .	3 Sn Cl ⁴ .4 Az OCl.	Perte par différence.
Trouvé....	27,9	45,6	26,5
Calculé....	26,96	46,81	26,23

J'ai insisté peut-être plus qu'il n'aurait fallu sur cette substance amorphe, mais je pense qu'elle est intéressante. Nous verrons dans la suite que le bromure se comporte d'une façon analogue au chlorure, en donnant

naissance à une substance amorphe qu'on peut regarder comme un bromoazotate. Avec l'iodure, tout l'iode est enlevé, à grand-peine il est vrai, et le produit final de la réaction est une combinaison double d'oxyde stannique et d'acide azotique anhydre Az^2O^5 .

Ces corps seraient-ils les représentants d'une classe nouvelle de composés, composés bien cristallisés et bien définis avec certains métaux, composés amorphes et peu stables avec l'étain? Existerait-il des chloroazotates comparables aux chlorophosphates? Ces questions ne sauraient être résolues qu'après de très nombreuses et de très diverses expériences. Quelques-unes déjà ont été tentées et je me propose de les pousser assez loin pour pouvoir en déduire quelques considérations générales.

ÉTUDE DU BROMURE.

L'oxyde d'azote AzO ne réagit pas sur le bromure d'étain.

Lorsqu'à la température ordinaire, 16° environ, on fait réagir sur du tétrabromure d'étain du peroxyde d'azote sec, il se colore légèrement en jaune, mais sans absorber, même en très petite quantité, d'hypoazotide. En dissolvant dans l'eau le bromure ainsi coloré, le sulfate de diphénylène amine ne peut, dans la solution, détecter l'acide azoteux. La coloration est due sans doute à des traces de brome mis en liberté.

Si, en effet, au lieu d'opérer aux environs de 16° , la température s'élève vers 25° - 30° , le bromure commence à s'oxyder. En opérant à la température de fusion du bromure, vers 39° , l'oxydation n'est pas complète et le résidu de la calcination, même au rouge, est de l'oxyde d'étain renfermant toujours de petites quantités de brome.

Je n'ai donc pu préparer de bromure d'étain nitré.

En opérant en solution, l'action est différente et tout à

fait comparable à l'action qu'exerce le peroxyde d'azote sur le chlorure.

Le tétrabromure d'étain, exempt de brome, a été dissous dans le chloroforme. A cette dissolution on ajoutait une solution chloroformique de peroxyde d'azote, on obtenait ainsi un abondant précipité, en même temps qu'un dégagement de fumées rougeâtres, formées en grande partie d'oxybromure d'azote dont on peut facilement constater l'existence.

Le corps ainsi obtenu était alors lavé au chloroforme jusqu'à ce que le liquide passe incolore. Il était ensuite mis à sécher dans une étuve à 100°, ce qui suffisait, en général, à le débarrasser des dernières traces de chloroforme. Parfois, cependant, il en retenait encore et on était obligé de le chauffer dans un courant d'air sec et chaud.

Le composé ainsi obtenu est amorphe et correspond à la formule brute : $\text{Sn}^2\text{Br}^3\text{AzO}^3$. Les analyses ont été faites comme celles du composé chloré correspondant.

				Pour 100.
I. Poids de matière...	1,293			»
Sn O ²	0,689	Sn	41,97	
Ag Br	1,280	Br	42,12	
II. Poids de matière...	0,643			»
Sn O ²	0,341	Sn	41,71	
Ag Br	0,638	Br	42,22	

Dosages d'azote.

Poids de matière.	Volume d'azote.	Volume d'azote après l'absorption par			Az	
		SO ⁴ Fe.	H.	T.	total.	p. 100.
I. 0,842	19 ^{cc} ,6	19 ^{cc} ,4	762 ^{mm}	12°	22,69	2,69
II. 1,273	28 ^{cc} ,8	28 ^{cc} ,3	776 ^{mm}	14°	34,49	2,70

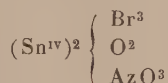
La théorie indique :

Sn.....	41,41
Br.....	42,10
Az.....	2,45

Par différence :

O.....	14,05
--------	-------

Ce corps ne cède rien aux solvants ordinaires du bromure d'étain. Si l'on admet que c'est là une combinaison définie, sa formule peut se mettre, comme pour le chlorure, sous la forme



ou



Elle diffère de la formule de ce dernier corps en ce que 8 atomes d'halogène sont remplacés par 4 atomes de brome.

L'eau le dissout partiellement, en le décomposant ; dans la liqueur nagent quelques flocons d'oxyde d'étain.

Sous l'action de la chaleur, il dégage des vapeurs rougeâtres, mais je n'ai pu observer la formation de produit sublimable comme avec le chlorure.

ÉTUDE DE L'IODURE.

Si sur l'iodure stannique on fait réagir directement le peroxyde d'azote, on observe un dégagement d'iode abondant. L'iodure est partiellement oxydé, mais, de même qu'avec le bromure tout le brome ne peut être enlevé, on ne peut avec l'iodure, même en opérant au rouge, obtenir de l'oxyde d'étain qui, dissous dans un solvant quelconque, ne précipite plus par l'azotate d'argent. Si l'on effectue des lavages avec le chloroforme, l'éther, l'alcool, etc.,

ceux-ci enlèvent rapidement l'iode retenu mécaniquement. Bientôt, en effet, après quelques lavages, ces solvants ne se colorent plus au contact de l'oxyde d'étain; mais, si l'on attend plusieurs heures, ceux-ci prennent une coloration variant du jaune clair au rouge orange. Ces dissolutions laissent par évaporation de petits cristaux de tétraiodure d'étain. Chaque lavage enlève ainsi au résidu, après plusieurs heures, une quantité toujours faible de tétraiodure d'étain. Cette quantité va toujours diminuant à mesure qu'augmente le nombre des lavages; après une trentaine, on obtient un résidu formé d'oxyde d'étain pur, car, si on le dissout et que l'on recherche l'iode par l'azotate d'argent, celui-ci ne donne plus qu'un léger louche dans la solution.

Si l'on opère en solution, on arrive à des résultats comparables. Voici comment j'ai opéré.

L'iodure était dissous dans le chloroforme. Comme la solution devait être étendue, je dissolvais 5^{gr} d'iodure dans 500^{cc}. Cette solution était versée goutte à goutte dans une solution chloroformique d'hypoazotide. Dans ces conditions, il se produit rapidement un précipité, en même temps que de l'iode est mis en liberté. Cet iode libre rend extrêmement pénible les lavages du précipité.

Ce précipité blanc, lorsqu'il est bien exempt d'iode, a en général un aspect gélatineux et une couleur violacée au moment où il se précipite. On arrive à l'avoir absolument blanc :

1° En effectuant des lavages répétés au chloroforme;

2° En le mettant en suspension dans du chloroforme et élevant rapidement la température pour évaporer le liquide. Ces évaporations ne doivent être faites que lorsque le corps n'est plus que faiblement coloré, et la température ne doit jamais dépasser 100°.

En faisant arriver du peroxyde d'azote dans la dissolution chloroformique de l'iodure, on obtient un précipité

tirant sur le marron, et il est impossible (du moins je n'ai pu y réussir) de le débarrasser complètement de l'iode. Je n'ai pas soumis du reste ce précipité à l'analyse et ne sais s'il est identique au premier pour lequel les résultats d'analyse sont peu satisfaisants.

Lorsque le corps est absolument blanc et qu'il a été purifié par plusieurs évaporations avec du chloroforme, il correspond à peu près à la formule $\text{Sn}^5\text{O}^{17}\text{Az}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$.

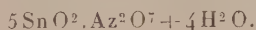
J'ai fait sur ce composé 32 dosages d'étain, 17 dosages d'eau et 10 dosages d'azote. Je rapporterai seulement les moyennes :

	Trouvé.	Calculé.
Sn O ² , toujours supérieur à 78, pouvant aller jusqu'à 79; nombre constant pour chaque préparation. Moyenne.	78,79	77,97
H ² O, nombre peu variable. » .	8,16	7,48
Az..... » .	2,97	2,91

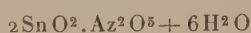
Si le nombre des évaporations a été très limité (une ou deux), et l'iode retenu dans ce cas est négligeable (moins de 0,5 pour 100), le pour cent en acide stannique diminue considérablement. J'ai effectué dix-huit dosages d'étain; les moyennes donnent le nombre 77,3. Les dosages d'azote conduisent au nombre 3,2. La plus faible teneur en Sn O² trouvée est de 76,6. A ce nombre correspondait pour l'azote le nombre 4,1.

Quelle que soit sa composition, le corps ainsi obtenu se décompose facilement sous l'action de la chaleur en acide stannique, eau et vapeurs nitreuses. L'eau ne le dissout pas et celle-ci ne rougit pas, même après un temps prolongé, la teinture bleue de tournesol.

Quoique la formule fournie par les analyses satisfasse les valences de l'étain, je ne pense pas qu'elle soit acceptable. Si, dans ce composé, on suppose que l'étain est à l'état d'acide stannique, comme il est probable, on arrive à une formule étrange



Au contraire, on connaît une combinaison d'acide stannique et d'anhydride azotique



décrite par M. Ditte (1). Il est donc naturel de chercher à rapprocher le composé



de ces combinaisons. Ce dernier offre, en effet, toutes les propriétés du composé double préparé par M. Ditte : il est amorphe, insoluble dans l'eau et décomposable facilement sous l'action de la chaleur. Or la formule



donne pour 100

SnO ²	80,64
Az.....	3,01
H ² O.....	7,73

formule en contradiction avec les résultats d'analyse, le dosage de l'acide stannique ayant toujours donné des nombres inférieurs à 80 pour 100.

Je pense que la formule



rend compte des différents résultats d'analyse. En effet, elle correspond à la composition centésimale suivante :

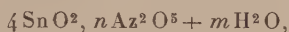
SnO ²	76,92
Az.....	3,58
H ² O.....	9,23

Remarquons d'abord que cette formule renferme

(1) *Encyclopédie de Fremy*, art. *Étain*, par M. Ditte.

4 atomes d'étain pour 1 molécule d'anhydride azotique et qu'elle est, par suite, du même type que les formules des composés chlorés et bromés.

Comme la teneur en acide stannique augmente avec le nombre des évaporations qu'on est obligé d'effectuer pour chasser les dernières traces d'iode; comme, d'autre part, le corps se décompose très facilement sous l'influence de la chaleur, on peut admettre qu'il est partiellement décomposé par ces évaporations successives; il en résulte que sa formule est de la forme

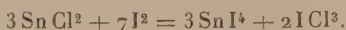


n et m étant inférieurs, le premier à 1, le second à 4, et cela d'autant plus que le nombre des évaporations est plus grand.

Résumé. — En résumé, la série des sels d'étain nous offre un exemple très net des deux modes d'action distincte du peroxyde d'azote. Suivant la température et le terme de la série, l'hypoazotide peut donner naissance, soit, comme les autres gaz (ammoniac, hydrogène phosphoré, etc.), à des composés doubles (chlorure d'étain nitré), soit à des phénomènes réguliers d'oxydation. En opérant en solution, l'oxydation a lieu dès le premier terme de la série. Les corps ainsi obtenus sont certainement fort complexes, mais il résulte de nos expériences que l'enlèvement de l'halogène a lieu d'après la loi générale d'oxydabilité des sels halogénés, à savoir que la stabilité de ces composés, en présence d'oxydants, va en décroissant du chlorure à l'iodure. Il aurait été intéressant, je crois, de tenter les mêmes expériences sur des corps renfermant dans leur molécule, en même temps du chlore, du brome et de l'iode.

J'avais essayé de préparer de tels composés. Je pensais, en faisant réagir l'iode sur le chlorure stanneux, obtenir

un chloroiodure stannique. J'ai montré ⁽¹⁾ qu'on ne pouvait ainsi préparer des sels renfermant du chlore et de l'iode. L'iode est bien absorbé par le chlorure stanneux, mais la réaction qui se produit donne naissance à du tétraiodure d'étain SnI_4 et à du trichlorure d'iode. On a, en effet,



Je continuais mes recherches sur ce sujet lorsque j'appris directement que l'étude de cette question était presque complètement achevée, bien qu'aucun Mémoire n'ait encore paru. Cette question devant faire partie d'un travail d'ensemble, je n'ai pas poussé plus avant mes recherches, me réservant de reprendre l'action du peroxyde d'azote sur les sels mixtes qu'on pourrait signaler.

CHAPITRE III.

SUR LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS DU FER.

Le fer, en se combinant soit aux halogènes, soit, d'une façon générale, à des radicaux acides, est susceptible de donner naissance à deux séries de combinaisons qui ont été longuement étudiées et qui nous sont en général bien connues.

Les sels de fer au minimum, dans lesquels le ferrosium a tant de tendance à se transformer en groupement ferricum, ont par suite, dans maintes circonstances, une allure toute différente de celle des sels ferriques.

En particulier, les sels de fer au minimum jouissent de la curieuse propriété, lorsqu'ils sont dissous, d'absorber le bioxyde d'azote. Ce fait est connu depuis fort longtemps,

(1) *Bull. Soc. chimique*, 3^e série, t. XV, p. 1090; 1896.

et les travaux classiques de Peligot, repris plus récemment par M. Gay, tendent à prouver qu'on obtient là de véritables combinaisons.

Or cette propriété, qui paraît appartenir à tous les sels ferreux sans exception, n'appartient pas aux sels ferriques.

Cependant, M. Besson (1) a montré que le chlorure ferrique était capable de se combiner à l'oxyde nitrique. Il a constaté que ce gaz passant sur du chlorure de fer anhydre était absorbé en donnant naissance à une matière que l'eau décompose en dégageant le gaz absorbé. C'était là un fait isolé mais qui semblait différencier encore plus nettement le chlorure ferrique du chlorure ferreux.

Le même savant montra que le chlorure ferrique était susceptible aussi de fixer le peroxyde d'azote, en donnant encore un corps solide décomposable par l'eau, comme l'était la combinaison avec le bioxyde d'azote. Mais l'auteur ne poursuivit pas ses recherches sur ce sujet. Les analyses ne furent pas faites, et personne depuis ne reprit l'étude de ces composés à peine entrevus.

J'ai repris l'étude de l'action exercée par les oxydes d'azote sur les sels de fer.

Je diviserai cette étude en deux Parties. Dans la première Partie, j'étudierai l'action qu'exercent l'oxyde nitrique et le protoxyde d'azote sur les sels de fer à l'état solide.

Dans la deuxième Partie, j'étudierai l'action de l'oxyde nitrique sur les protosels de fer en solution.

(1) BESSON, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1012.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DE L'OXYDE NITRIQUE.

ÉTUDE DU CHLORURE FERRIQUE.

Lorsque, dans un tube de verre bien desséché, contenant du perchlorure de fer anhydre et purifié par plusieurs sublimations, on fait passer un courant d'oxyde nitrique parfaitement sec, on remarque bientôt, si l'on opère à température ordinaire, que le chlorure ferrique se recouvre d'une poussière jaune brun. Si l'on élève la température jusque vers 60° , cette poussière jaune brun change de couleur et devient d'un rouge sombre. Puis, si l'on continue à chauffer progressivement, on voit bientôt distiller d'abondantes vapeurs, qui se condensent dans les parties froides en un composé jaunâtre. Si l'on vient à chauffer la partie du tube où s'est produite la condensation, le composé entre en fusion, dégage des bulles gazeuses et laisse comme résidu de belles lamelles nacrées d'un blanc bien franc. Si, enfin, on laisse refroidir, dans un courant d'oxyde nitrique, les lamelles blanches prennent, par refroidissement, une coloration rouge tout en conservant la même forme cristalline.

Les poudres jaune et rouge, obtenues à basse température, sont des composés de chlorure ferrique et d'oxyde nitrique; les lamelles blanches sont du chlorure ferreux; le composé qui se sublime est une combinaison de chlorure ferreux et de AzO ; enfin les lamelles blanches prennent, par refroidissement, une coloration rouge, en absorbant une petite quantité de gaz.

ACTION A FROID.

Composé jaune brun.

Pour le préparer, on opère comme il suit :

Du perchlorure de fer bien pur et aussi divisé que possible est mis dans un flacon parfaitement desséché⁽¹⁾. On y fait passer un courant d'acide carbonique pour en chasser complètement l'air. On le remplit ensuite d'oxyde d'azote qui a perdu toute trace d'humidité en parcourant une colonne de ponce sulfurique, longue de plus de 2^m. Comme l'absorption est extrêmement lente, le mieux est de prendre un flacon de grande capacité, fermé par un bouchon de caoutchouc, muni de deux robinets de verre. Dans ces conditions, après quelques heures, le contenu du flacon a déjà changé d'aspect. Les lamelles de chlorure ferrique se sont recouvertes d'une poudre brune; mais, avant que la transformation soit totale, il faut attendre plusieurs jours et même plusieurs semaines. Si l'on craint que la contenance du flacon ne permette pas la saturation, on fait à nouveau passer l'oxyde nitrique. Enfin, lorsque tout le chlorure est transformé, on chasse à nouveau l'excès de gaz, par un courant d'acide carbonique, et l'on recueille rapidement le produit formé, en évitant le plus possible toute trace d'humidité.

Le composé obtenu est, en effet, très hygrométrique, et la vapeur d'eau le décompose immédiatement en mettant de l'oxyde nitrique en liberté. Il en est de même lorsque ce corps est mis au contact de l'eau. La décomposition est totale et, du volume de gaz dégagé, on peut facilement dé-

(1) Un des procédés les plus simples consiste à sublimer le chlorure ferrique dans un tube de verre communiquant avec le flacon où doit se faire l'absorption. On obtient ainsi le chlorure ferrique très divisé et l'on évite la manipulation de ce composé à l'air, ce qui introduit toujours une petite quantité d'eau.

duire la composition centésimale du composé. Celle-ci est exprimée par la formule $\text{Fe}^2\text{Cl}^6\text{AzO}$. Dans toutes les analyses, le fer a été dosé par l'ammoniaque à l'état d'oxyde, le chlore à l'état de chlorure d'argent. Quant à l'azote, il a été dosé par calcination du composé au rouge, en présence de cuivre métallique.

Voici les résultats d'analyse :

Dosages de fer et de chlore.

				Pour 100.
I. Poids de matière..	0,213			
Fe ² O ³	0,097	Fe.....		31,87
AgCl.....	0,513	Cl.....		59,55
II. Poids de matière..	0,225			
Fe ² O ³	0,105	Fe.....		32,66
AgCl.....	0,550	Cl		60,45

La théorie indique :

Fe..... 31,81 Cl..... 59,65

Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO ⁴ Fe.	H.	T.	Az	
						total.	p. 100.
I..	0,523	16 ^{cc} ,4	16 ^{cc} ,0	775 ^{mm}	13°	19,19	3,67
II..	0,538	17 ^{cc} ,9	17 ^{cc} ,6	775 ^{mm}	13°	21,08	3,92

La théorie indique :

Az..... 3,97

Du reste, les volumes gazeux, dégagés par décomposition au contact de l'eau, conduisent aux mêmes résultats :

	Poids de matière.	Az O dégagé.	H.	T.	Az O pour 100.
I....	0,325	20 ^{cc} ,3	758 ^{mm}	17°	7,99
II....	0,430	27 ^{cc} ,8	758 ^{mm}	17°	8,28

La théorie indique :

Az..... 8,52

Le mode opératoire était le suivant :

Un poids déterminé de substance, était placé dans un tube de verre mince qu'on étirait ensuite à la lampe, après y avoir fait le vide. Il restait dans ce tube une pression H d'air, qu'on pouvait aisément mesurer. On déterminait également son volume-extérieur. On en déduisait la quantité d'air qu'il pouvait renfermer. En brisant ce tube dans l'eau, sous une cloche graduée, on pouvait, après correction, avoir exactement le volume de gaz absorbé.

Le corps obtenu par voie sèche est amorphe. Je pensais qu'on pourrait sans doute l'obtenir à l'état cristallin, en opérant par voie de dissolution; mais le composé amorphe ne se dissout pas dans les solvants les plus employés, éther, alcool, alcool éthéré, chloroforme, sulfure de carbone, etc. Les uns le décomposent, comme l'éther, l'alcool éthéré, à la manière de l'eau. D'autres, comme le sulfure de carbone, sont sans action sur lui. Le benzène semble donner naissance à des produits plus complexes, comme cela arrive avec le chlorure ferrique lui-même. Si l'on dissout préalablement le chlorure ferrique et que dans la solution on fasse barboter de l'oxyde nitrique, il ne se produit aucune absorption.

Chauffé au contact de l'air, il se décompose en s'oxydant. Dans un courant ou une atmosphère d'oxyde nitrique, il donne naissance vers 60° à une combinaison moins riche en AzO. Cette même combinaison se produit lorsqu'on conserve pendant longtemps le composé $\text{Fe}^2\text{Cl}^6.\text{AzO}$. Mais cette transformation ne se produit sans doute que grâce à la présence de très petites quantités de vapeur d'eau, car le corps est inaltérable dans le vide, en présence d'acide sulfurique. Dans un tube parcouru par

un courant de gaz bien sec (hydrogène ou acide carbonique), il n'est nullement altéré.

Quoiqu'on ne puisse jusqu'à présent obtenir ce composé à l'état cristallin, sa composition constante, son inaltérabilité dans le vide et dans l'air sec doivent le faire considérer comme une combinaison peu stable mais bien définie. Et si l'on ne peut l'obtenir cristallisé, il faut en chercher la cause, je crois, dans son facile dédoublement en ses constituants : bioxyde d'azote et chlorure ferrique.

Composé rouge.

Ce composé, plus stable et plus facile à préparer que le précédent, est un produit de sa décomposition sous l'action de la chaleur ménagée. Il se forme régulièrement par l'action de l'oxyde nitrique sur le chlorure ferrique chauffé aux environs de 60°. La disposition la plus commode est de placer, comme précédemment, le chlorure ferrique dans un flacon de grande capacité et de le chauffer au bain-marie. L'absorption est beaucoup plus rapide qu'à froid. En plaçant 20^{gr} environ de sel ferrique, dans un flacon de 1000^{cc}, après deux ou trois jours, l'examen le plus attentif ne peut plus déceler de parcelle de chlorure inattaqué.

C'est un corps d'un rouge sombre que l'eau décompose comme le précédent. Il partage, du reste, avec lui, toutes ses propriétés. Toutefois, il résiste bien mieux à l'action de la chaleur, soit en vase clos, soit dans une atmosphère de gaz nitrique. On peut facilement le fondre en tube scellé sans le décomposer et, si le temps de chauffe est suffisant (huit à dix heures), la masse fondue présente nettement l'aspect cristallin.

Les analyses concordent et correspondent à la composition $2\text{Fe}^2\text{Cl}^0, \text{AzO}$. Elles ont été faites comme précédemment. En I je rapporte les dosages d'azote faits dans un

tube à combustion; en II, les analyses faites en mesurant le volume gazeux dégagé au contact de l'eau.

Dosages de fer et de chlore.

				Pour 100.
I. Poids de matière. 0,211				
Fe ² O ³	0,098	Fe.....		32,51
Ag Cl.....	0,530	Cl.....		62,49
II. Poids de matière.				
Fe ² O ³	0,155	Fe.....		32,96
Ag Cl.....	0,382	Cl.....		62,23

La théorie indique

Fe.....	32,94
Cl.....	62,66

Dosages d'azote.

I.

Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après l'absorption par SO ⁴ Fe.	H.	T.	Az	
					total.	p. 100.
I.. 0,580	11 ^{cc} ,8	11 ^{cc} ,6	763	10°	13,86	2,39
II.. 0,575	11 ^{cc} ,0	10 ^{cc} ,8	775	13°	11,78	2,05

La théorie exigerait

Az.....	2,05
---------	------

II.

Poids de matière.	Az O dégage.	H.	T.	Az O pour 100.
I..... 0,234	7,8 ^{cc}	762 ^{mm}	17 ^o	4,24
II..... 0,413	16,0	764	17	4,96
III..... 0,390	14,3	760	17	4,95

La théorie exigerait

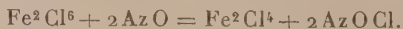
Az O.....	4,40
-----------	------

ACTION A CHAUD.

Si l'on répète les expériences précédentes en plaçant le sel ferrique dans un tube de verre parcouru par un courant d'oxyde nitrique, et qu'on élève la température jusqu'à commencement de sublimation du chlorure, le tube, par suite des vapeurs de ce dernier, se colore en jaune. Puis, entraînées par le courant, ces vapeurs vont se condenser, dans les parties froides de l'appareil, en un corps jaune brun qui ressemble tellement aux oxychlorures de fer que, pendant longtemps, j'avais pensé que c'était là, en effet, un oxychlorure formé à la faveur de petites quantités d'eau. Cependant, comme dans toutes mes expériences, malgré le plus grand soin apporté à la dessiccation des appareils, il se formait encore en quantité plus ou moins notable, je fus conduit à l'étudier et je pus facilement me convaincre que j'étais en présence d'un composé qui n'avait pas encore été décrit. En même temps que ce composé prend naissance, on peut remarquer dans le tube, même après la condensation complète des vapeurs de chlorure ferrique, une coloration jaune. Cette coloration est due à du chlorure de nitrosyle qui se produit dans la réaction. En recueillant le gaz à la sortie de l'appareil et en le faisant traverser par une dissolution alcaline, on peut facilement, dans cette solution, déceler le chlore et l'acide azoteux, provenant de la décomposition du chlorure de nitrosyle, d'après l'équation

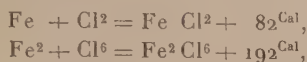


Le chlorure de nitrosyle se forme lui-même par réduction du chlorure ferrique,



Cette réduction est très facile; il en résulte, au point de

vue thermochimique, que la réaction doit être exothermique. Or, comme on a



on en déduit facilement pour la chaleur de formation x du chlorure de nitrosyle, à partir du chlore et de l'oxyde nitrique,



avec

$$x > 14.$$

Composé sublimable.

Le composé brun jaunâtre que j'ai signalé précédemment constitue une combinaison de chlorure ferreux et de bioxyde d'azote. Ce composé ne se forme pas par l'action du gaz nitrique sur le chlorure ferreux, mais seulement lorsqu'on réduit le chlorure ferrique dans un courant de bioxyde d'azote. On l'obtient chaque fois qu'à température relativement élevée (température de volatilisation du chlorure ferrique) on fait passer l'oxyde nitrique sur le chlorure de fer. Mais, pour l'avoir en quantité notable, on doit distiller le chlorure ferrique dans le courant gazeux en prenant certaines précautions. Le rendement théorique aurait lieu si les vapeurs du chlorure ferrique trouvaient exactement la quantité de bioxyde d'azote nécessaire à leur réduction. Si c'est le bioxyde d'azote qui se trouve en excès, l'excès de gaz réagit sur le chlorure non utilisé et le transforme en chlorure ferreux qui, par une action ultérieure, ne peut plus être converti en le composé $2\text{FeCl}^2.\text{AzO}$. Si, au contraire, le courant gazeux est trop lent, il distille du chlorure ferrique qui se condense sans avoir subi de réaction. En général, il se condense le premier, tandis que la combinaison est entraînée plus en avant dans le tube, ce qui permet aisément de les séparer.

Comme ce composé ne se forme pas en partant du chlorure ferreux, la réaction qui lui donne naissance doit s'écrire



C'est une poudre qui, vue au microscope, n'apparaît pas cristallisée. Les analyses concordent toutes et conduisent à la formule indiquée $\text{Fe}^2\text{Cl}^4.\text{AzO}$.

Dosages de fer et d'azote.

I. Poids de matière..	0,543		
Fe ² O ³	0,305	Fe.....	39,40
Ag Cl.....	1,100	Cl.....	50,09
II. Poids de matière..	0,160		
Fe ² O ³	0,091	Fe.....	39,81
Ag Cl.....	0,320	Cl.....	49,46
III. Poids de matière..	0,066		
Fe ² O ³	0,037	Fe.....	39,24
Ag Cl.....	0,133	Cl.....	49,83

La théorie indique

Fe.....	39,48	Cl.....	50,00
---------	-------	---------	-------

Dosages d'azote.

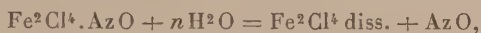
Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO ³ Fe.	H.	T.	Az	
					total.	p. 100.
I... 0,520	^{cc} 22,5	^{cc} 21,9	766	^{mm} 14	25,85	4,97
II.. 0,210	8,4	8,2	770	20	9,48	4,51
III. 0,276	12,5	12,0	756	16	14,28	5,18

La théorie indique

Az.....	4,93
---------	------

Tous les dosages d'azote ont été faits en chauffant la substance dans un tube de verre et dosant l'azote en vo-

lume. On ne peut songer ici à mesurer le volume gazeux dégagé au contact de l'eau. L'eau, en effet, décompose bien ce composé en dégageant du bioxyde d'azote, mais tout le gaz absorbé ne se dégage pas; une partie reste dans la solution et oxyde partiellement le composé ferreux. Cependant, une autre partie du gaz reste dans la dissolution en combinaison avec le chlorure ferreux, mais je ne pense pas qu'on puisse admettre que cette combinaison est la même que celle existant à l'état solide. L'action est certainement plus complexe. Comme tous les composés que j'ai mentionnés, l'eau doit le décomposer en ses constituants et cela totalement :



puis la dissolution du sel ferreux au contact de l'oxyde nitrique absorbe ce gaz en plus ou moins grande quantité en prenant une teinte rougeâtre. En effet, cette manière de voir est confirmée par les faits suivants :

1° L'addition d'ammoniaque à la solution précipite du protoxyde de fer partiellement oxydé et qui, au bout de très peu de temps, se transforme totalement en oxyde noir.

2° L'oxyde noir, mis dans le vide, dégage des bulles gazeuses constituées par de l'azote presque pur. C'est le même phénomène qu'offre l'oxyde de fer que précipite la potasse ou en général un alcali dans une solution nitreuse de protosel de fer.

On peut donc admettre que l'action de l'eau est la même que sur les composés précédents et que, si les résultats semblent différents, cela tient tout simplement à ce que les produits de décomposition réagissent dans la suite l'un sur l'autre. Du reste la vapeur d'eau en quantité extrêmement petite produit la même décomposition, ce qui rend le corps très pénible à manier au contact de l'air. Toutefois, si l'air était parfaitement desséché, le corps n'y éprouverait aucune décomposition. Le vide ne l'altère pas,

on peut le conserver des mois entiers sans observer la moindre perte de poids. On peut même, par une méthode beaucoup plus délicate, en faire la démonstration d'une façon plus élégante. Il suffit de placer, dans un vase bien desséché, le composé en présence d'une dissolution sulfurique de métadiphénylène-amine. Les moindres traces de vapeurs nitreuses qui prendraient naissance seraient ainsi immédiatement décelées par la coloration bleue de l'acide sulfurique. Cette expérience est délicate, mais en laisse aucun doute sur la stabilité de ce corps dans le vide.

Chauffé à l'air, le composé donne de l'oxyde de fer. Dans un courant de gaz nitrique, il donne du chlorure ferreux pur; mais celui-ci absorbe de nouveau le bioxyde d'azote, si, une fois la réduction terminée, on laisse refroidir dans le courant gazeux. Si à l'oxyde nitrique on substitue un gaz inerte, tel que l'acide carbonique, la décomposition se fait de la même manière. En tube scellé, on observe des phénomènes analogues.

Les dissolvants du chlorure ferrique agissent comme l'eau en le dédoublant, et par suite ne permettent pas de l'obtenir par voie humide.

ÉTUDE DU CHLORURE FERREUX.

Les sels ferreux solides n'absorbent pas généralement l'oxyde nitrique; si quelques sels, comme le chlorure et le bromure peuvent en absorber de petites quantités, la propriété appartient à ce genre de sels et non plus au groupement ferreux.

Lorsque dans un tube parfaitement desséché et parcouru par un courant d'oxyde nitrique complètement exempt de vapeurs nitreuses, on introduit une nacelle contenant du protochlorure de fer anhydre, celui-ci ne change pas tout d'abord d'aspect, puis après un temps par-

fois assez long (plusieurs heures), il se colore légèrement en rouge en absorbant une petite quantité de gaz. L'expérience est assez délicate; elle ne réussit pas, en effet, si l'oxyde employé renferme du peroxyde d'azote, même en quantité très petite, ou de la vapeur d'eau en quantité notable. Dans ce cas, en effet, il se produit rapidement une coloration noire ou noirâtre. C'est la coloration qu'a observée Graham dans ses expériences. Elle est due, dans le cas où l'oxyde nitrique renferme des vapeurs nitreuses, à une combinaison de peroxyde d'azote et de chlorure ferreux. Si l'on se trouve en présence de vapeur d'eau, elle est rapidement absorbée par le chlorure ferreux et la coloration qui se produit est la coloration des solutions nitreuses de protosel de fer.

Pour faire l'expérience dans de bonnes conditions, le mieux est de préparer le chlorure ferreux par réduction du chlorure ferrique, au moyen de l'oxyde nitrique lui-même et dans le tube qui doit servir à l'absorption. La quantité de gaz absorbé, toujours très faible, est légèrement variable, mais en général, lorsqu'on chauffe en tube scellé le produit obtenu après l'absorption, en présence de bioxyde d'azote, la teneur est toujours sensiblement la même. La température de chauffe a toujours été voisine de 300° et la durée de celle-ci a varié entre cinq et huit heures.

Les analyses conduisent à l'une des formules



Dosages de fer et de chlore.

		Pour 100.
I. Poids de matière..	0,327	
Fe ² O ³	0,198	Fe..... 42,56
Ag Cl.....	0,719	Cl..... 64,37
II. Poids de matière..	0,138	
Fe ² O ³	0,085	Fe..... 43,10
Ag Cl.....	0,305	Cl..... 54,65

La théorie indique pour

$6\text{Fe}^2\text{Cl}^4.\text{AzO} :$	Fe.....	43,24	Cl.....	54,82
$5\text{Fe}^2\text{Cl}^4.\text{AzO} :$	Fe.....	43,07	Cl.....	54,62

Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume observé après absorption par SO ⁴ Fe.	H.	T.	Az total. p. 100.	
		^{cc}	^{cc}	^{mm}	^o		
I..	0,730	7,3	7,2	765	18	8,30	1,13
II..	1,071	10,3	10,2	760	17	11,79	1,10
III..	2,875	27,2	27,2	763	18	31,51	1,09

La théorie indique pour

$6\text{Fe}^2\text{Cl}^4.\text{AzO} :$	Az.....	0,90
$5\text{Fe}^2\text{Cl}^4.\text{AzO} :$	Az.....	1,10

Le corps ainsi obtenu se conserve sans altération à l'air sec. Mis dans le vide, il n'éprouve aucune perte de poids. Il en résulte que l'on ne se trouve pas là en présence d'un simple phénomène de dissolution. Du reste, on verra par la suite que ce composé se distingue nettement du chlorure ferreux pur. En effet, tandis que le chlorure ferreux absorbe des quantités assez grandes de peroxyde d'azote, le chlorure nitrosé est incapable de fixer ce gaz même en quantité très petite.

Ce chlorure nitrosé est beaucoup moins hygrométrique que le composé précédent. Mis au contact de l'eau, il dégage quelques bulles gazeuses (oxyde nitrique) et la dissolution rarement limpide est toujours plus ou moins rougeâtre. De cette solution les alcalis précipitent de l'oxyde noir de fer.

Comme, en absorbant le bioxyde d'azote, le chlorure ferreux conserve sa forme cristalline, il est difficile de savoir s'il est ou n'est pas cristallisé. Pour pouvoir trancher la question, il aurait fallu détruire l'édifice cristallin pri-

mitif en trouvant un dissolvant qui, par évaporation, laisse le produit inaltéré. Je n'ai pu trouver un tel solvant. L'éther, l'éther de pétrole, l'alcool, le benzène le décomposent en produits qui paraissent parfois complexes et proviennent de l'action qu'exercent ultérieurement, les uns sur les autres, le solvant et les produits immédiats de la décomposition ; je veux dire : le sel ferreux et l'oxyde nitrique.

ÉTUDE DES BROMURES DE FER.

En opérant comme sur le chlorure on peut constater que :

1° L'oxyde nitrique ne se fixe pas à froid sur le bromure de fer ;

2° A température suffisamment élevée le bromure ferrique est réduit à l'état de bromure ferreux.

La réaction est tout à fait comparable à celle que l'on observe avec le chlorure :



Après réduction du bromure ferrique, le bromure ferreux qui a pris naissance est susceptible de se combiner à l'oxyde nitrique. Lorsque la réduction s'opère dans un tube de verre, et que, cette réduction terminée, on laisse refroidir le bromure ferreux dans ce courant gazeux, celui-ci, tout en conservant son aspect, prend une coloration rougeâtre. L'absorption est très faible, comme le montrent les analyses.

Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO^4Fe .	H.	T.	Az	
						total.	p. 100.
I..	2,226	10 ^{cc} ,9	10 ^{cc} ,6	756 ^{mm}	17°	12,18	0,54
II..	2,525	12 ^{cc} ,3	12 ^{cc} ,3	759 ^{mm}	18°	14,16	0,56

Ces analyses conduisent à assigner au corps la même

formule qu'au composé chloré, c'est-à-dire une molécule d'oxyde nitrique pour 5 ou 6 molécules Fe^2Br^4 de bromure ferreux. La théorie indique pour

$$\begin{array}{lcl} 6 \text{ Fe}^2\text{Br}^4. \text{AzO} & \dots\dots\dots & 0,53 \\ 5 \text{ Fe}^2\text{Br}^4. \text{AzO} & \dots\dots\dots & 0,64 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 6 \\ 5 \end{array}} \right\} \text{ d'azote.}$$

Il est, en effet, difficile, pour une si faible teneur en bioxyde d'azote, de déterminer exactement la formule de la combinaison. Je pensais même de prime abord que c'était sans doute un simple phénomène de dissolution. Il n'en est rien. Le composé paraît être bien défini ou résulter tout au moins d'une absorption gazeuse incomplète, qui, si elle était totale, pourrait donner naissance à un nouveau corps plus riche en oxyde nitrique. En effet, comme le composé de chlorure, ce composé nitrosé est inaltérable dans l'air sec, et le vide, même après un temps très long, ne lui fait pas perdre trace de gaz.

Comme je l'ai dit précédemment, le bromure ferreux absorbe l'oxyde nitrique sans modifier sa structure cristalline et, par suite, comme pour le chlorure, je n'ai pu déterminer si le composé nitrosé était ou n'était pas cristallisé.

Du reste, tous ces composés à faible teneur en oxyde d'azote se différencient des sels ferreux purs par leur façon d'agir lorsqu'on les soumet à l'action du peroxyde d'azote bien sec : les composés nitrosés ne sont pas altérés à froid et donnent, à température suffisamment élevée, de l'oxyde de fer; les sels ferreux purs réagissent à froid avec formation de composés nitrés.

2° ACTION DU PEROXYDE D'AZOTE.

SELS FERRIQUES.

ÉTUDE DU CHLORURE DE FER.

Le chlorure de fer, préparé par l'action du chlore sur le fer métallique et purifié par sublimation, absorbe à froid

le peroxyde d'azote, comme le fait le chlorure de bismuth, pour donner naissance à un chlorure nitré. Il est nécessaire, pour obtenir ce composé, que le peroxyde d'azote soit parfaitement desséché. Sans cela, le chlorure ferrique se liquéfie superficiellement pour donner naissance à une matière qui dissout de grandes quantités de vapeurs nitreuses. Lorsque les conditions de l'expérience sont bonnes, on obtient une poudre jaune brun, très homogène, extrêmement déliquescente et complètement destructible par l'eau en chlorure ferrique et peroxyde d'azote.

A l'air sec, même après un temps très long, il est inaltérable. Il est insoluble dans le sulfure de carbone. L'éther anhydre le décompose avec dégagement gazeux. La solution renferme de l'acide azoteux et il se dépose un précipité blanchâtre soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse précipite par les alcalis de l'oxyde de fer. L'alcool anhydre se comporte de même, mais la décomposition s'opère sans laisser un résidu insoluble. Le benzène réagit d'une façon qui paraît plus complète : il se colore lentement en jaune en même temps que le composé se transforme en une masse noirâtre. Le chloroforme ne le dissout pas. Une chaleur même ménagée (50°) le décompose en donnant des produits d'oxydation (oxychlorures).

La composition de ce composé a été déterminée par synthèse et par analyse :

Synthèse.

I. Poids de matière.....	1,326
Augmentation du poids après { 2 heures... 0,326	
{ 4 » ... 0,372	
{ 6 » ... 0,372	
AzO ² correspondant à l'absorption maxima.....	21,98
II. Poids de matière.....	1,213
Augmentation du poids après { 2 heures... 0,302	
{ 4 » ... 0,331	
{ 6 » ... 0,331	
AzO ² correspondant à l'absorption maxima AzO....	21,43

III. Poids de matière.....	1,525
Augmentation du poids après	$\left\{ \begin{array}{ll} 2 \text{ heures...} & 0,415 \\ 4 \text{ » ...} & 0,435 \\ 6 \text{ » ...} & 0,435 \end{array} \right.$

Az O² correspondant à l'absorption maxima Az O²... 21,75

La théorie indique

$$\text{Az O}^2 = 22,00$$

pour la formule



Analyses d'azote. — Les analyses ont été faites par les deux méthodes que j'ai constamment employées, dosage de l'azote en volume, et dosage de l'acide azoteux provenant de la décomposition au contact de l'eau.

Dosages d'azote en volume.

	Poids de matière.	Volume observé. ^{cc}	Volume corrigé après absorption par SO ⁴ Fe.	H.	T.	Az	
						total.	p. 100.
I...	0,314	17,8	17,0	762	17°	19,70	6,46
II..	0,139	8,2	8,0	768	16°	9,37	6,74
III..	0,616	35,0	34,7	764	16°	40,46	6,56

La théorie indique

$$\text{Az} = 6,71.$$

Dosage d'acide azoteux.

La dissolution de Mn O⁴ K était telle que 1^{cc} correspondait à 0^{mgr},81 d'anhydride azoteux Az² O³.

La matière était projetée dans un flacon fermé renfermant une lessive de soude, et rempli au préalable d'hydrogène. Le précipité qui prenait naissance était ensuite dissous dans l'acide sulfurique. Le mode opératoire était le suivant. On ajoutait un excès de permanganate de potasse, puis ensuite une dissolution équivalente d'acide oxalique jusqu'à décoloration :

	Poids de matière.	Volumes de permanganate décolorés.	Az ² O ³ .	Az O ² .	Az O ³ pour 100.
I.....	0,115	^{cc} 12,5	10,1	24,50	21,30
II.....	0,172	19,0	15,4	37,34	22,29
III....	0,135	15,0	12,2	29,50	21,85

La théorie exigerait

$$\text{Az O}^2 = 22,00.$$

Dosages de fer et de chlore.

	^{gr}	Pour 100.
I. Poids de matière..	0,088	
Fe ² O ³	0,034	Fe..... 27,04
II. Poids de matière..	0,250	
Fe ² O ³	0,099	Fe..... 27,06
III. Poids de matière..	0,088	
AgCl.....	0,184	Cl 50,56

La théorie indique

$$\text{Fe}..... 26,79 \quad \text{Cl} 50,95$$

Le chlorure ferrique nitré n'est pas cristallisé comme la combinaison correspondante de bismuth. Sous l'action de la chaleur vers 450°-500°, il est complètement converti en oxyde de fer.

Le bromure ferrique ne donne pas naissance, comme le composé chloré, à un dérivé nitré, mais à température peu élevée il perd du brome et se transforme vers 300° en oxyde de fer amorphe.

SELS FERREUX.

Tandis que les sels ferreux dissous s'emparent avec la plus grande facilité de l'oxygène libre ou combiné, les sels solides résistent beaucoup mieux, en l'absence de vapeur d'eau, à l'action des oxydants. C'est ainsi que le

chlorure et le bromure ferreux absorbent à froid le peroxyde d'azote sans s'oxyder, en donnant naissance à des sels halogénés nitrés.

Préparation des sels ferreux nitrés. — Une quantité connue de sel est placée dans une nacelle qu'on introduit dans un tube de verre parcouru par un courant de vapeurs nitreuses. Il faut que tout l'appareil soit bien exempt d'humidité. Dans ce cas l'absorption, d'abord très rapide, est terminée après quelques heures. Les composés ainsi obtenus renferment alors, pour quatre atomes de fer, une molécule de peroxyde d'azote. Si cependant il y avait dans l'appareil de petites quantités de vapeur d'eau, on trouverait une absorption plus grande. On pourrait alors constater qu'il se dégage de l'appareil des gaz renfermant du chlore ou du brome. La vapeur d'eau a eu pour rôle de dissoudre une petite quantité de sel ferreux; le peroxyde d'azote a donné naissance à de l'acide azotique, au contact du sel ferreux dissous, et par cette solution il a été absorbé en proportion notable. De là vient l'augmentation de poids observée. Mais si l'on substitue au courant d'hypoazotide un courant d'un gaz inerte, tel que l'acide carbonique, ou si l'on fait le vide dans l'appareil, la solution perd son gaz et l'absorption paraît alors plus faible.

CHLORURE NITRÉ.



Le chlorure nitré est une substance noire possédant la même structure cristalline que le chlorure dont il dérive. La coloration noire, signalée par Graham ⁽¹⁾, que prend le chlorure ferreux au contact d'une atmosphère de bioxyde d'azote, est due certainement à la formation du chlorure

(¹) *Phil. Mag. Ann.*, t. IV, p. 266 et 331.

nitré produit grâce à de petites quantités de vapeurs nitreuses dans l'atmosphère gazeuse.

La composition de cette substance a été déterminée par synthèse et par analyse.

Synthèse.

I. Poids de matière..... 0,348

Augmentation de poids après $\left\{ \begin{array}{ll} 3 \text{ heures.} & \dots\dots 0,018 \\ 6 \text{ »} & \dots\dots 0,060 \\ 7 \text{ »} & \dots\dots 0,060 \end{array} \right.$

AzO² correspondant à l'absorption maxima..... 14,70

II. Poids de matière..... 1,237

Augmentation de $\left\{ \begin{array}{lll} 3 \text{ heures.} & \dots\dots 0,065 & 8 \text{ heures.} & \dots\dots 0,215 \\ 4 \text{ »} & \dots\dots 0,096 & 9 \text{ »} & \dots\dots 0,230 \\ 6 \text{ »} & \dots\dots 0,175 & 10 \text{ »} & \dots\dots 0,230 \end{array} \right.$

AzO² correspondant à l'absorption maxima..... 15,67

III. Poids de matière..... 1,326

Augmentation de $\left\{ \begin{array}{lll} 3 \text{ heures.} & \dots\dots 0,064 & 8 \text{ heures.} & \dots\dots 0,245 \\ 4 \text{ »} & \dots\dots 0,087 & 9 \text{ »} & \dots\dots 0,245 \\ 6 \text{ »} & \dots\dots 0,195 & & \end{array} \right.$

AzO² correspondant à l'absorption maxima..... 15,64

La théorie indique

AzO²..... 15,33

Analyse.

Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après l'absorption par SO ⁴ Fe.	H.	T.	Az.	
					total.	p. 100.
I.. 0,562	21 ^{cc} ,8	21 ^{cc} ,6	756 ^{mm}	16 ^o	24,9 ²	4,43
II.. 0,471	18 ^{cc} ,3	17 ^{cc} ,8	753 ^{mm}	15 ^o	20,48	4,34

La théorie indique

Az..... 4,66
T. 5

BROMURE NITRÉ.



Composé noir analogue au chlorure, conservant la même forme que le bromure ferreux qui a servi à sa préparation. Sa composition a été déterminée comme celle du chlorure.

Synthèse.

I. Poids de matière.....	0,965		
Augmentation de	3 heures.... 0,043	14 heures....	0,087
poids après	4 » 0,057	15 »	0,097
	8 » 0,078	20 »	0,097

AzO² correspondant à l'absorption maxima..... 9,22

II. Poids de matière.....	0,823		
Augmentation de	3 heures.... 0,047	9 heures....	0,088
poids après	5 » 0,065		
	8 » 0,088		

AzO² correspondant à l'absorption maxima..... 9,65

III. Poids de matière.....	0,431		
Augmentation de	2 heures.... 0,029	6 heures....	0,045
poids après	4 » 0,036		
	5 » 0,045		

AzO² correspondant à l'absorption maxima..... 9,45

La théorie exigerait

AzO² 9,62

Analyses.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après l'absorption par SO ⁴ Fe.	Az.		
				H.	T.	total. p. 100.
I..	0,592	14 ^{cc} , 3	14 ^{cc} , 2	753 ^{mm}	15°	16,34 2,76
II..	0,624	16 ^{cc} , 4	16 ^{cc} , 3	753 ^{mm}	15°	18,75 3,00

La théorie exigerait

Az..... 3,07

Le chlorure et le bromure nitrés sont inaltérables dans l'air sec; ils ne subissent aucune perte de poids dans le vide. Comme le chlorure de bismuth et le chlorure de fer (chlorure ferrique) nitrés, ils sont, dans la plupart des réactions, susceptibles de se dédoubler en chlorure (ou bromure) et peroxyde d'azote. En particulier, ils donnent naissance, avec l'eau, à des dissolutions rougeâtres et, dans ces solutions, les alcalis précipitent de l'oxyde noir de fer.

DEUXIÈME PARTIE.

Nous avons vu, dans la première partie de ce Chapitre, que certains sels ferreux solides étaient susceptibles de fixer des quantités plus ou moins grandes d'oxyde nitrique. Cette absorption, en particulier, se produit soit avec le chlorure, soit avec le bromure, tandis qu'avec d'autres sels, comme le sulfate, par exemple, il n'y a pas d'absorption.

Tous les sels ferreux dissous, au contraire, absorbent l'oxyde nitrique en donnant naissance à des solutions noirâtres qui ont été étudiées par Peligot et plus récemment par M. Gay ⁽¹⁾.

D'après les recherches de M. Gay (*loc. cit.*), cette absorption est d'une molécule d'oxyde nitrique pour deux atomes de fer, au-dessus de 12°,5; et de deux molécules

(1) J'emprunte au Travail de M. Gay la liste bibliographique des publications parues sur ce sujet ou sur des sujets s'y rattachant directement :

HUMBOLDT et VAUQUELIN, *Bibliothèque britannique*, Genève, t. XX, p. 29 (1802).

DAVY, *Recherches chimiques et philosophiques, principalement*

gazeuses pour trois atomes de fer, au-dessous de cette température. Ses expériences, qui ont porté sur le chlorure, le sulfate, et le sulfate ammoniacal, tendirent à prouver qu'on obtenait à l'état dissous des composés bien définis ayant une tension de dissociation à la température ordinaire. Cet auteur, du reste, ne fut pas plus heureux que ses devanciers et ne parvint pas à obtenir de composé solide. Par évaporation des solutions ferreuses, dans une atmosphère de AzO , il se dépose bien des cristaux noirs, mais ces cristaux ne renferment que des traces d'oxyde nitrique.

Graham (*loc. cit.*), qui, bien avant M. Gay, avait opéré en solution alcoolique, avait constaté que l'oxyde nitrique était également absorbé par le chlorure ferreux. Il avait même montré que l'absorption était plus grande qu'en solution aqueuse et qu'un atome de fer était susceptible d'absorber une molécule de bioxyde d'azote. Du reste, tout le gaz se dégageait, soit par évaporation dans le vide, soit par concentration spontanée, en abandonnant la liqueur à la température ambiante.

Les expériences que j'ai effectuées ont eu pour résultat de montrer que :

sur l'oxyde nitreux ou l'air nitreux déphlogistiqué (de Priestley) et sa respiration. 1 vol. in-8. Londres, Johnson (1800).

PELIGOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XIV, p. 17 (1833).

BUSSY-LECANU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXX, p. 20 (1825).

DESBASSAYNS DE RICHEMONT, *Lettre à l'Académie des Sciences* (27 avril 1835).

JACQUELAIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. VII, p. 194 (1843).

LANSSSEN, *J. Prakt. Chem.*, t. LXXII, p. 50. — *Jahresber.*, p. 305 (1861).

KALLE et PRUKARTS, *Ann. Zeitschrift*, t. I, p. 24. — *Jahresber.*, p. 305 (1861).

GRAHAM, *Phil. Magazine Annals*, t. IV, p. 266 et 231.

CARIUS, *Ann. Pharm.*, t. XCIV, p. 138.

Enfin le travail de M. Gay lui-même :

GAY, *Thèse de Doctorat* (1885). Gauthier-Villars, Paris.

1° Tous les sels ferreux, sans exception, jouissent de la même propriété d'absorber l'oxyde nitrique en solution aqueuse;

2° Tous les sels ferreux conservent cette propriété lorsqu'on substitue à l'eau un autre solvant;

3° L'absorption n'est pas la même pour tous les sels ferreux.

I — TOUS LES SELS FERREUX EN SOLUTION AQUEUSE ABSORBENT L'OXYDE NITRIQUE.

Les expériences ont porté sur les chlorate, perchlorate, bromure, bromate, iodure,

Sulfite, hyposulfite, hyposulfate.

Tous ces sels absorbent le bioxyde d'azote.

II. — LES SELS FERREUX EN SOLUTION QUELCONQUE ABSORBENT L'OXYDE NITRIQUE.

L'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux dissous dans différents solvants est un point important à connaître. En effet, lorsqu'on prend la solution aqueuse d'un sel et qu'on la fait évaporer, soit dans le vide, soit par tout autre moyen, celle-ci abandonne le sel ferreux, en général bien cristallisé, sous forme d'hydrate. On est ainsi conduit à admettre que, dans les solutions aqueuses, les sels ferreux se trouvent non pas à l'état anhydre mais en combinaison avec l'eau. Il en résulte que l'asorption d'oxyde nitrique pourrait être déterminée par l'existence de l'hydrate à l'état dissous.

J'ai donc été amené à rechercher si l'absorption se produit en substituant à l'eau d'autres solvants.

J'ai repris l'expérience de Graham, et j'ai pu vérifier qu'en solution alcoolique le chlorure, le bromure et l'iodure absorbaient l'oxyde nitrique.

A l'alcool j'ai substitué l'éther. Les expériences faites

sur le chlorure et sur le bromure ont montré que l'absorption se produisait encore.

Cependant ces expériences ne sauraient être décisives. En effet, Graham a montré (*loc. cit.*) que le chlorure ferreux était susceptible d'absorber la vapeur d'alcool aussi bien que la vapeur d'eau. De plus, les solutions de chlorure ou de bromure laissent par évaporation un sirop dans lequel on peut aisément déceler de petits cristaux très nets. Ces cristaux ne représentent pas le sel ferreux primitivement dissous. L'analyse de ces cristaux n'a pas été faite. Leur séparation est difficile. Il est probable que ce sont là des combinaisons analogues aux hydrates, l'eau y étant remplacée par l'alcool.

Si le solvant employé est l'éther, on remarque des phénomènes semblables. Par évaporation, la liqueur se prend en un sirop extrêmement épais. Si l'on opère sur le chlorure ou le bromure, on peut apercevoir, soit à la surface, soit dans la masse elle-même, des cristaux parfois assez volumineux, que le microscope montre être des prismes d'un rouge vif formant des macles, et représentant vraisemblablement des combinaisons doubles d'éther avec le sel halogéné ⁽¹⁾.

L'éther et l'alcool ne permettant pas de résoudre la question, j'ai remplacé ces deux solvants par l'acide acétique. L'acide employé cristallisait à 16°,25 et par suite se trouvait dans un état de pureté suffisant pour les expériences.

L'absorption de l'oxyde nitrique se produit en solution acétique. L'acide acétique, par évaporation, laisse le sel ferreux anhydre inaltéré.

Le bromure d'éthylène employé comme solvant se comporte en tous points comme l'acide acétique.

(1) Tous ces composés bien cristallisés ne sauraient trouver place ici. Ils appartiennent à des séries de sels doubles, tout à fait différentes et dont je poursuis l'étude.

De ces expériences on peut conclure que l'absorption a lieu même lorsque le solvant employé n'est pas susceptible de contracter une combinaison avec le sel dissous.

III. — L'ABSORPTION N'EST PAS LA MÊME POUR TOUS LES SELS FERREUX.

La loi donnée par M. Gay n'est pas générale, comme il résulte des expériences suivantes :

SOLVANT EMPLOYÉ : EAU.

CHLORURE.

Les mesures ont été faites par M. Gay (*loc. cit.*); je rapporterai simplement la moyenne des absorptions observées :

Moyennes				
de 4° à 12°	pour 28 fer.	9,74	pour 100.	34,78
» 16° à 22°	»	7,5	»	26,78
» 25°	»	5,4	»	18,92

BROMURE.

Les absorptions ont été déterminées en poids et en volume.

Absorption en poids.

Un certain poids de bromure était dissous dans une quantité d'eau bouillie, variable suivant l'expérience. On ajoutait, à la solution, de la limaille de fer qui, par une ébullition prolongée, ramenait au minimum les traces de persel ayant pu prendre naissance pendant la dissolution. Cette dissolution s'effectuait dans une fiole à fond plat. Dans cette fiole, un tube, plongeant dans le liquide, servait à conduire un courant de gaz inerte (CO_2 ou de préférence H); un autre tube, servant de dégagement, était étiré à la lampe et pénétrait dans le tube latéral d'un

laveur à boule. Ce laveur était soigneusement taré. On le remplissait avec la solution ferreuse en évitant complètement l'accès de l'air. A cet effet, l'orifice inférieur du tube amenant le gaz dans la fiole à fond plat était amené au-dessus du niveau du liquide, tandis que l'autre tube était plongé dans la solution. Après avoir chassé complètement l'air de l'appareil, on faisait passer lentement le bioxyde d'azote. Celui-ci était en partie absorbé tandis que l'excès, entraînant un peu de vapeur d'eau, traversait des tubes en U remplis de ponce sulfurique et préalablement tarés.

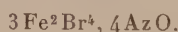
On pouvait ainsi déduire facilement la quantité de gaz absorbé.

On recueillait ensuite le contenu du laveur et, sur une portion connue de la solution, on dosait le fer à l'état d'oxyde, ce qui donnait aisément la concentration de la liqueur.

Expériences au-dessous de 10° (température 6°).

I. Poids de fer dissous.....	0,3795	
Concentration de la liqueur..	0,75	pour 100
Absorption	0,136	
II. Poids de fer dissous.....	0,497	
Concentration de la liqueur..	0,6	pour 100
Absorption	0,174	

Ces absorptions correspondent à la formule



On a, en effet :

Absorption pour 100 de fer.		Calculée
I.	II.	pour
35,1	35,0	la formule.
		35,7

Expériences au-dessus de 10° (10°-12°).

I. Poids de fer dissous.....	1,484	
Concentration de la liqueur..	2,5	pour 100
Absorption	0,4045	

II. Poids de matière.....	0,623	
Concentration de la liqueur..	1,25	pour 100
Absorption.....	0,1655	

Si nous calculons l'absorption pour 100 de fer, nous trouvons

I.	II.
27,2	26,6

L'absorption, calculée pour la formule $\text{Fe}^2\text{Br}^4, \text{AzO}$, donne 26,8.

Absorption en volume.

Dans une éprouvette graduée, reposant sur la cuve à mercure, on introduisait un certain volume d'une solution de bromure ferreux renfermant un poids déterminé de fer. A l'aide d'une deuxième éprouvette graduée, on y faisait passer un volume de bioxyde d'azote connu. Le gaz était préparé par l'action de l'acide azotique sur le mercure. L'attaque du cuivre par l'acide azotique donne, en effet, non seulement du protoxyde d'azote comme impureté, mais encore de l'azote dont on ne peut se débarrasser.

Je rapporterai mes expériences.

- I. 2^{cc} d'une solution renfermant 5^{gr},978 de fer pour 100^{cc} ont absorbé 30^{cc} de bioxyde d'azote à la température de 6°.
- II. 9^{cc},1 de la même solution ont absorbé 97^{cc} de gaz à la température de 10°.
- III. 2^{cc},8 de la même solution ont absorbé 53^{cc} à — 5°.
- IV. Le même volume de solution a absorbé, à 6°, 45^{cc}.
- V. 3^{cc},5 d'une solution renfermant 5^{gr},978 de fer pour 100^{cc} ont absorbé 38^{cc},3 à 11°.
- VI. 3^{cc},7 de la même solution ont absorbé, à 8°, 47^{cc}.
- VII. 2^{cc},3 » » » 25^{cc}.
- VIII. 4^{cc},1 d'une solution renfermant 5^{gr},978 de fer ont absorbé 55^{cc} à 2°.
- IX. 3^{cc},5 de la même solution ont absorbé 38,9 à 8°.
- X. 2^{cc},9 de la même solution à 10°, 29^{cc},9.
- XI. 3^{cc} de la même solution à la même température ont absorbé 29^{cc},5.

IODURE.

Même mode opératoire que précédemment.

Les absorptions ont seulement été faites en volume.

- I. 12^{cc},2 d'une solution contenant 3^{gr},171 de fer pour 100^{cc} ont absorbé, à 16°, 58^{cc}.
- II. 9^{cc},6 de la même solution ont absorbé, à 13°, 45^{cc}.
- III. 8^{cc},5 d'une solution contenant 2^{gr},926 de fer pour 100^{cc} ont absorbé, à -3°, 36^{cc}.
- IV. 5^{cc},8 de la même solution ont absorbé 19^{cc} à 18°.
- V. 8^{cc},3 » » 37^{cc} à 13°.

Si l'on cherche les différentes teneurs en AzO pour 100 de fer, on trouve

I... 18,29 à 16 ^o	IV... 17,41 à 18 ^o
II... 19,82 à 13	V... 20,43 à 13
III. 20,62 à -3	

Il est à remarquer pour l'iodure que la température influe peu sur l'absorption du bioxyde d'azote. La formule



donnerait pour 100 de fer

$$\text{AzO} = 21,4.$$

SOLVANT EMPLOYÉ : ALCOOL ABSOLU.

CHLORURE.

Les absorptions ont été déterminées en volume.

- I. 12^{cc},2 d'une solution renfermant 4^{gr},6 pour 1000^{cc} ont absorbé 21^{cc},5 à la température de 17°.
- II. 12^{cc},5 de la même solution ont absorbé 23^{cc},4 à la température de 15°.

Ce qui donne pour 100 en AzO :

I..... 51,37 à 17°	II... 54,57 à 15°
--------------------	-------------------

La formule de Graham



exigerait 53,57.

BROMURE.

- I. 11^{cc}, 2 d'une solution contenant 8^{gr}, 89 pour 100^{cc} ont absorbé 21^{cc} à 17^o.
 II. 16^{cc}, 5 de la même solution ont absorbé, à 18^o, 28^{cc} de gaz.
 III. 11^{cc}, 3 » à 13^o, 24^{cc}, 5 »
 IV. 8^{cc} d'une solution renfermant 3^{gr}, 11 pour 100^{cc} ont absorbé à 16^o, 52^{cc}.
 V. 4^{cc}, 8 de la même solution ont absorbé, à 12^o, 47^{cc}.
 VI. 8^{cc} » à 15^o, 54^{cc}.
 VII. 5^{cc} » à 14^o, 44^{cc}.

En cherchant la teneur pour 100 de fer en oxyde nitrique, on trouve

I	28,33	à	17 ^o	V	42,24	à	12 ^o
II	25,59	à	18 ^o	VI	29,06	à	15 ^o
III	35,52	à	13 ^o	VII	37,94	à	14 ^o
IV	28,02	à	16 ^o				

A la même température le bromure ferreux absorbe moins d'oxyde nitrique que le chlorure.

IODURE.

Les absorptions ont été déterminées en volume.

- I. 8^{cc} d'une solution contenant 1,925 pour 100^{cc} ont absorbé, à 15^o, 23^{cc} de gaz.
 II. 9^{cc}, 1 de la même solution ont absorbé 26^{cc} à 21^o.
 III. 9^{cc} » 27^{cc} à 12^o.

Ce qui donne, pour 100 de fer, AzO :

I	20,00	à	15 ^o	III	20,89	à	12 ^o
II	19,95	à	21 ^o				

Nous pouvons faire ici la même remarque que précé-

demment. L'absorption est à peu près indépendante de la température.

Remarque. — Tous les volumes gazeux ont été mesurés à 0° et sous la pression de 760^{mm} de Hg. Pour déterminer exactement les volumes non absorbés, la lecture de ceux-ci a été faite sous la pression de 760^{mm}, augmentée de la pression de tension maxima du solvant. Cette tension négligeable pour l'eau ne l'est plus pour l'alcool.

REMARQUE SUR L'ABSORPTION DE L'OXYDE NITRIQUE PAR LES SELS FERREUX.

De toutes les expériences qui précèdent nous pouvons tirer, je crois, quelques conclusions générales relativement à l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux.

Les sels ferriques ne peuvent pas donner naissance à des dissolutions nitreuses. Il s'ensuit que l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux est déterminée seulement par la *molécule ferreuse*. C'est là un fait acquis à la Science depuis fort longtemps.

Puisque tous les sels ferreux absorbent le bioxyde d'azote, ce que ne font pas en général les autres sels, il est naturel d'admettre que, dans les sels ferreux, c'est le fer qui communique à la molécule cette propriété.

La loi de M. Gay voudrait que *la quantité de bioxyde absorbée par les sels de protoxyde de fer soit indépendante du genre du sel, du degré de dilution de la solution et proportionnelle au poids de fer au minimum qu'elle contient*, cette quantité variant avec la température et avec la pression.

Or on sait que, lorsque dans une molécule s'accumulent plusieurs fonctions, ces fonctions ne conservent pas leur valeur propre. Les propriétés de ces fonctions sont légèrement modifiées, et cette modification est due au voisinage de fonctions différentes dans la même molécule.

Le groupement ferreux, quel qu'il soit, absorbe le bi-

oxyde d'azote, mais cette absorption peut être fonction des autres radicaux existant dans la même molécule.

L'expérience a prouvé que, pour un même solvant, l'absorption était moindre pour le bromure que pour le chlorure, moindre aussi pour l'iodure que pour le bromure, ce que l'on peut énoncer plus simplement en disant que, pour les sels halogénés, l'absorption est d'autant plus petite que le poids atomique de l'halogène est plus élevé.

De plus, en employant des solvants susceptibles de réagir chimiquement sur les sels, eau, éther alcool, les absorptions ne sont pas forcément identiques et peuvent prendre des valeurs très différentes.

Seulement pour un même solvant, à moins encore que celui-ci ne réagisse sur le sel dissous différemment suivant la concentration de la liqueur, le volume gazeux absorbé doit être proportionnel à la quantité de fer dissoute.

La loi de M. Gay peut donc ainsi être modifiée :

1° *Dans une solution de sel ferreux, l'absorption du bioxyde d'azote est en général proportionnelle à la quantité de fer dissous ;*

2° *La quantité de gaz absorbé peut dépendre du genre de sel dissous ;*

3° *Elle dépend également du solvant ;*

4° *Elle est fonction de la température et de la pression.*

Il reste maintenant à expliquer pourquoi cette absorption ne se produit qu'en solution, quel que soit le solvant. C'est là chose fort difficile. Comme la propriété d'absorber l'oxyde nitrique appartient à tous les sels en solution et que ces mêmes sels solides se comportent tout différemment, il faut chercher dans le fait même de la dissolution la cause de cette absorption (1).

(1) M. Gay a cherché, mais sans y réussir, à préparer le sel ferreux nitreux à l'état solide, par évaporation spontanée, dans une atmosphère

V. Meyer ⁽¹⁾, ayant répété les expériences de Nilson et de Pettermann, relatives à la densité de vapeur du chlorure ferreux, a trouvé pour cette densité les nombres 6,67 et 6,38. Ces nombres, compris entre ceux qu'exigent les formules $\text{FeCl}^2(4,39)$ et $\text{Fe}^2\text{Cl}^4(8,78)$, tendent à faire considérer le chlorure ferreux comme correspondant à basse température à la formule Fe^2Cl^4 . J'ai pensé qu'on pourrait expliquer l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux dissous en admettant pour ceux-ci la formule FeR^2 ; mais ce n'est là qu'une hypothèse.

Je n'ai pas pu en effet cryoscooper les dissolutions de sels ferreux (chlorure, bromure). Ces sels se prêtent fort mal à ce genre d'expériences. L'acide acétique dissout bien le chlorure et le bromure, mais la quantité maximum de sels dissous est si petite que l'abaissement de température qui en résulte ne peut fournir aucune donnée précise; le chlorure d'éthylène, le benzène se comportent comme l'acide acétique. Le phénol ne les dissout pas à froid et réagit à température peu élevée, en prenant une coloration noire.

de bioxyde d'azote sec, d'une solution saturée préparée à la température ambiante : « Pour cela, sous une cloche pleine de bioxyde d'azote et contenant de l'acide sulfurique et de la potasse, j'ai introduit par un tube à robinet, dans un cristalliseur disposé à l'avance, une solution récemment préparée à la température ambiante de sel ferreux nitreux, et j'ai abandonné à l'évaporation spontanée. J'ai bien obtenu ainsi au bout de quelques jours des cristaux de même aspect que ceux obtenus par refroidissement; mais ils ne contenaient pas plus de bioxyde d'azote que ceux-ci. Il faut donc conclure que les solutions ferreuses en cristallisant laissent dégager la presque totalité du bioxyde d'azote qu'elles avaient absorbé. »

(¹) *D. Chem. G.*, t. XVII, p. 1335.

CHAPITRE IV.

Dans ce Chapitre, j'ai réuni quelques réactions dont je poursuis l'étude et se rattachant aux sujets précédemment traités. Je consacrerai quelques lignes : 1° à l'action oxydante que le peroxyde d'azote exerce sur quelques chlorures, bromures et iodures métalliques; 2° à l'action que l'oxyde nitrique exerce sur le chlorure chromique et l'acide chlorochromique, action qui paraît du reste fort complexe.

ACTION OXYDANTE DU PEROXYDE D'AZOTE.

J'ai montré en étudiant les sels de bismuth que le peroxyde d'azote avait un pouvoir oxydant comparable à celui de l'air atmosphérique, mais quelquefois supérieur.

C'est ainsi qu'il est susceptible d'oxyder un certain nombre de sels halogénés inaltérables dans les mêmes conditions, à l'air.

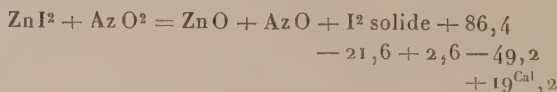
SELS DE ZINC ET DE CADMIUM.

Les chlorures de zinc, de cadmium ne sont pas oxydés au rouge naissant par l'hypoazotide.

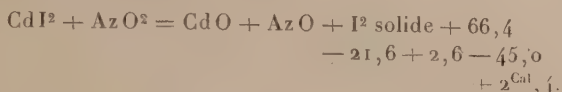
Le bromure de zinc se comporte comme le chlorure; mais le bromure de cadmium, qui distille dans un courant de vapeurs nitreuses, perd des traces de brome lorsqu'on le chauffe à température plus élevée.

Les iodures sont au contraire oxydés dès la température ordinaire avec mise en liberté d'iode et formation d'oxyde. Les réactions sont du reste exothermiques.

En effet, on a pour le zinc :



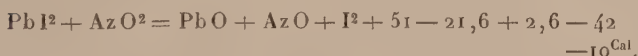
et pour le cadmium :



SELS DE PLOMB.

Le chlorure et le bromure de plomb ne sont pas attaqués par le peroxyde d'azote à température ordinaire. A température de fusion, après avoir maintenu la chauffe pendant plusieurs heures, on peut cependant constater que la masse fondue n'est plus totalement soluble dans l'eau : il s'est formé une petite quantité d'oxysels.

L'iodure, au contraire, comme celui de cadmium, comme celui de zinc, est attaqué dès la température ordinaire avec formation d'oxyde de plomb et mise en liberté d'iode. Cependant la réaction n'est pas exothermique ; on a, en effet,

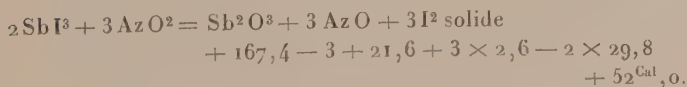


SELS D'ANTIMOINE : SbR³.

Le chlorure et le bromure perdent déjà aux environs de leur point de fusion du chlore ou du brome. Mais, même en opérant à température très élevée, au rouge, par exemple, on ne peut pas convertir totalement ces sels en oxydes. Les oxysels qui prennent naissance sont très stables.

L'iodure est converti au rouge naissant en oxyde bien cristallisé en longues aiguilles prismatiques (fleurs argentines d'antimoine).

La réaction est, du reste, très exothermique.



T.

6

ACTION DE L'OXYDE NITRIQUE
SUR LE CHLORURE CHROMIQUE ET L'ACIDE
CHLOROCHROMIQUE.

Je dirai quelques mots seulement sur cette action qui paraît fort intéressante.

Lorsque sur le chlorure chromique, placé dans un tube de verre, on fait passer à température ordinaire un courant d'oxyde nitrique, il ne se produit aucune réaction. Si l'on élève progressivement la température, on peut atteindre le rouge naissant sans observer grand changement. Mais, vers cette température et surtout à température plus élevée encore, le chlorure chromique se transforme presque totalement en oxyde de chrome, dans ce cas parfaitement cristallisé, comme on l'obtient en général lorsqu'on fait passer de l'acide chlorochromique dans un tube convenablement chauffé.

Toutefois, tout le chlorure chromique n'est pas transformé en oxyde de chrome, une partie est entraînée par le courant gazeux et se dépose dans le tube sous forme d'une poudre noire soluble dans l'eau. Cette poudre noire que je n'ai jamais pu préparer en quantité notable était hygrométrique et renfermait du chlore.

L'acide chlorochromique réagit sur l'oxyde nitrique beaucoup plus énergiquement que ne le fait l'acide chromique. On obtient ainsi une poudre noire répandant l'odeur de chlore, très hygrométrique, soluble dans l'eau. La solution renferme de l'acide chromique. L'ammoniaque en précipite de l'oxyde de chrome, et l'on peut facilement déceler le chlore à l'odeur. Il en résulte que ce composé paraît être un chlorochromate d'oxyde de chrome. Jusqu'à présent, je n'ai pas réussi à le préparer dans un état suffisant de pureté pour qu'il donne à l'analyse des nombres constants. En particulier, sa teneur en chlore varie considérablement. Celle-ci va en diminuant au fur et à

mesure que va en augmentant le nombre des dissolutions et des évaporations successives.

J'espère continuer ces recherches et compléter celles du présent travail tout entier en m'efforçant de préparer d'autres dérivés nitrosés ou nitrés dans l'espoir de les utiliser comme source soit de bioxyde d'azote, soit de peroxyde d'azote.

J'espère aussi pouvoir compléter l'étude de l'absorption de l'oxyde nitrique par les sels de fer en étudiant parallèlement les sels appartenant à la même série et d'étendre cette étude aux sels chromeux eux-mêmes, dont la manipulation si difficile à l'air atmosphérique semble promettre des résultats intéressants.

CHAPITRE V.

Je décrirai pour terminer les appareils dont je me suis servi au cours de mes recherches.

Les dérivés nitrosés que j'ai préparés n'étant pas tous cristallisés, j'ai pensé qu'il était presque indispensable de multiplier les expériences ayant pour but de montrer qu'ils étaient bien des *espèces chimiques*.

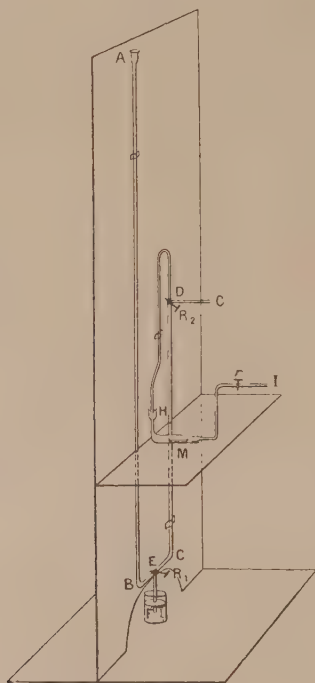
La *fig. 1* représente un appareil qui m'a servi à constater l'inaltérabilité des dérivés nitrosés dans le vide et sous des pressions quelconques d'oxyde nitrique.

Cet appareil est formé d'un manomètre à air libre ABCD, muni d'un robinet à trois voies à sa partie inférieure et communiquant avec un récipient destiné à recevoir le chlorure nitrosé à étudier. En H, les deux parties de l'appareil sont reliées par un bouchage à l'émeri. Pour éviter les fuites, la partie servant de goulot est surmontée d'un petit entonnoir destiné à recevoir du mercure. Le tube CD est calibré et porte une échelle.

Pour constater que le composé est inaltérable dans le vide, voici comme il convient d'opérer :

L'extrémité EF plongeant dans un verre contenant du mercure et le robinet R_1 établissant la communication FECD, on place le robinet R_2 de façon que CD, DG, DH communiquent. Le robinet r étant fermé, on fait le vide dans l'appareil, au préalable parfaitement sec et

Fig. 1.



contenant en M le composé à l'étude. Il suffit, pour cela, de faire communiquer la branche DG avec une trompe. On note le niveau du mercure dans la branche GD et l'on peut constater que, si l'appareil ne perd pas, le niveau se maintient constant.

Cet appareil nous permet encore de vérifier, en présence

du composé, la loi de Mariotte pour des pressions supérieures ou inférieures à la pression atmosphérique. Cette vérification, l'appareil étant plein de AzO , a été faite pour des pressions variant de 2^{mm} à 2 atmosphères.

La loi de Mariotte étant vérifiée, entre ces limites, on ne peut admettre l'existence de composés dissociables et ne pouvant, par suite, exister qu'entre certains intervalles de pression.

Vérification de la loi de Mariotte. — Les communications AB, CD, MI étant établies, on verse en A un peu de mercure. Le niveau du mercure est le même dans les deux branches. On ferme le robinet R_2 . On a ainsi un volume V d'air sous la pression atmosphérique H. On ajoute de nouveau du mercure en A. Il s'établit une différence de niveau h en même temps que le mercure s'élève dans la branche CD de n divisions. En appelant ν le volume d'une division, on a un volume de gaz $V - n\nu$ sous la pression $H + h$. Or, d'après la loi de Mariotte, on a

$$(V - n\nu)(H + h) = VH.$$

Supposons que tout l'appareil maintenant soit plein de bioxyde d'azote, que le dérivé nitrosé soit placé en A, que la différence de niveau du mercure soit de h_1 et que le mercure dans la branche CD se trouve à la division 0, le volume gazeux ayant une certaine valeur V_1 ; que, dans une deuxième expérience, on observe une différence de niveau h_2 , et que le mercure soit à la division n_2 , on aura, H étant la pression atmosphérique,

$$\begin{aligned} V_1(H + h_1) &= (V_1 - n_2\nu)(H + h_2) = (V_1 - n_3\nu)(H + h_3) \\ &= (V_1 - n_p\nu)(H + h_p). \end{aligned}$$

C'est ce que l'expérience vérifie.

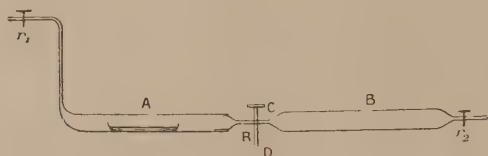
L'appareil (*fig. 2*) représente une disposition commode pour constater l'inaltérabilité des composés nitrés.

Il se compose de deux tubes cylindriques reliés entre

eux par un robinet à trois voies. L'un de ces tubes est destiné à recevoir la substance; l'autre permet de prélever dans l'atmosphère AB un volume gazeux pour l'analyse.

Si les composés soumis à l'essai ont subi la moindre décomposition, on doit retrouver en B une petite quantité de peroxyde d'azote que l'on peut déceler aisément en décomposant celui-ci par l'eau et cherchant dans la liqueur l'acide azoteux au moyen du permanganate de potasse.

Fig. 2.



On peut encore plus élégamment enduire la surface intérieure du tube B d'une solution sulfurique de sulfate de diphénylèneamine. Dans ces conditions, les moindres traces de vapeurs nitreuses sont décelées par la coloration bleue de la paroi du tube B.

Si, au lieu de placer en A un chlorure nitré, on le remplaçait par un dérivé nitrosé, on pourrait, avec ce même appareil, constater qu'il ne subit aucune décomposition. En effet, il suffirait de faire le vide en A ou de le remplir d'un gaz inerte. Si la partie B de l'appareil est pleine d'air sec, en faisant communiquer AB, l'oxyde nitrique de A, rencontrant l'oxygène nécessaire à son oxydation, se transforme en hypoazotide qu'on peut déceler comme précédemment.

CONCLUSIONS.

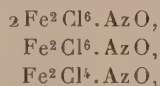
Les conclusions qu'on peut tirer des nombreuses expériences que je viens de signaler sont très nettes.

I. Le bioxyde d'azote est susceptible de se combiner directement à certains sels métalliques halogénés pour

donner naissance à une classe nouvelle de composés : les composés nitrosés, composés que j'ai obtenus les uns amorphes, les autres cristallisés et qui sans doute seraient tous susceptibles de prendre la forme cristalline, si le plus grand nombre des agents chimiques ou physiques ne tendaient à les dédoubler en leurs constituants, sel halogéné et oxyde nitrique, ceux-ci pouvant réagir dans la suite l'un sur l'autre.

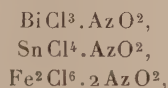
C'est ainsi que l'eau, les solvants les plus usuels, la chaleur, les dédoublent avec une extrême facilité; mais ils sont inaltérables dans le vide et se conservent indéfiniment à l'air sec.

J'ai pu préparer les composés suivants :

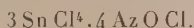


II. Le peroxyde d'azote est susceptible comme le bioxyde de donner naissance, à froid, à des composés doubles, dont les propriétés sont parallèles à celles des dérivés nitrosés.

J'ai ainsi obtenu les chlorures et bromures nitrés suivants :

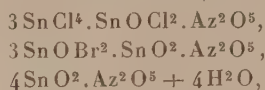


Par l'action de la chaleur, le chlorure d'étain nitré donne naissance au chlorure double de Hampe



III. Le peroxyde d'azote en solution ne réagit pas comme il réagit en opérant par voie sèche et se comporte comme un oxydant.

Les sels d'étain en solution chloroformique donnent naissance à des substances amorphes à formule complexe :



qu'on peut envisager comme des azotates chlorés (ou bromés) *dans la base*.

Le composé chloré, sous l'action de la chaleur, donne le chlorure double $3 \text{ Sn Cl}^4. 4 \text{ Az O Cl}$.

IV. L'oxyde nitrique, vis-à-vis des chlorures et bromures, joue le rôle de corps réducteur et enlève l'halogène, grâce sans doute à la formation des composés oxychlorés et oxybromés d'azote.

C'est ainsi que l'oxyde nitrique réduit le chlorure et le bromure ferrique à basse température.

V. Le peroxyde d'azote, vis-à-vis des chlorures et bromures, joue le rôle de corps oxydant, et l'oxydation se produit souvent avec les iodures dès la température ordinaire; l'iode est alors mis en liberté.

En particulier les sels de bismuth donnent naissance à des composés extrêmement simples. Le chlorure donne l'oxychlorure Bi O Cl , le bromure, l'oxybromure Bi O Br , corps qu'on obtient encore soit par l'action de l'air, soit par l'action de l'eau. L'iodure donne naissance à l'oxyde, et cette action, différente de celle exercée par l'air atmosphérique, permet de considérer le peroxyde d'azote comme ayant des propriétés oxydantes comparables à celles de l'air, mais encore plus nettement accentuées.

VI. L'absorption de l'oxyde nitrique par les sels de fer au minimum n'est pas régie par la loi de M. Gay. Elle dépend non seulement de la température et de la pression, mais encore du solvant et du genre du sel dissous.

Les expériences faites sur la série des chlorure, bromure et iodure montrent que l'absorption est d'autant

moindre que le poids de l'halogène est plus élevé, ou, ce qui revient au même, est d'autant moindre que la teneur centésimale en fer de la molécule est plus petite.

Enfin, la formule du chlorure ferreux devant être considérée comme étant Fe^2Cl^4 à basse température, j'ai supposé que tous les sels ferreux solides en général pouvaient renfermer le groupement ferrosom $[\text{Fe}=\text{Fe}]^{\text{iv}}$, tandis qu'en solution, comme à température élevée, le fer pouvait être considéré, dans les sels ferreux, comme jouant le rôle d'un élément bivalent.

La différence de constitution des sels ferreux solides et des sels ferreux dissous pourrait alors expliquer leur manière d'être différente vis-à-vis de l'oxyde nitrique.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 mai 1897.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 mai 1897.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Dissolution des gaz.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 mai 1897.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 mai 1897.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

28714

Quai des Grands-Augustins, 55.
